

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-123793

(43)Date of publication of application : 25.04.2003

(51)Int.Cl. H01M 8/02
C07C309/11
C07C309/24
H01B 1/06
H01M 8/10

(21)Application number : 2001- (71)Applicant : SONY CORP
313996

(22)Date of filing : 11.10.2001 (72)Inventor : TAKIZAWA SHUICHI
FUKUSHIMA KAZUAKI
INOMATA KOJI

(54) CATION CONDUCTOR AND ELECTROCHEMICAL DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a cation conductor prevented from decomposition over a wide temperature range (0-130°C at least) including a room temperature in spite of presence of waterchemically stabilized for showing high proton conductivity over a long termcapable of taking a three-dimensional crosslinked structure for securing insolubility in water in spite of increase in the number of introduced acid functional groupsand reducing fluidity at a low temperature for improvement of heat resistance and to provide an electrochemical device such as a fuel cell using this cation conductor.

SOLUTION: In this cation conductor an organic residual group -Y- having an acidic group such as SO₃H and another substituent -Z such as OH are respectively connected to a fullerene molecule or alternatively the fullerene molecule is connected to the inside of polymer via the substituent or the organic residual group connected to the fullerene molecule (especially the three-dimensional crosslinked structure is formed). In this electrochemical device such as the fuel cell the cation conductor is arranged between a hydrogen electrode 2 and an oxygen electrode 3 to serve as a proton conduction part 1.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] A cation conductor which an organic residue which has an acidic group and other substituents combine with a fullerene molecule respectively.

[Claim 2] A cation conductor which an organic residue which has an acidic group and other substituents or organic residues combine with a fullerene molecule respectively and said fullerene molecule combines in a polymer via said substituent or an organic residue.

[Claim 3] A cation conductor whose carbon numbers of said organic residue are 1-20 and which was indicated to Claim 1 or 2.

[Claim 4] A cation conductor which 2-14 of said organic residue combined to one molecule of fullerene and one or more of said substituent have combined to one molecule of fullerene and which was indicated to Claim 1 or 2.

[Claim 5] A cation conductor in which said acidic group is a basis of proton dissociation nature such as a sulfonic group, a carboxyl group or a phosphate group and which was indicated to Claim 1 or 2.

[Claim 6] A cation conductor in which said substituent is a functional group containing a hetero atom or an activity substituent which has active hydrogen and which was indicated to Claim 1 or 2.

[Claim 7] A cation conductor with which the bridge is constructed over said

substituent by cross linking agent and which was indicated to Claim 2.

[Claim 8]A cation conductor with which the bridge is constructed over said fullerene molecule by said organic residue and which was indicated to Claim 2.

[Claim 9]A cation conductor with which said fullerene molecule consists of spherical carbon molecule C_m (natural number which can form a globular molecule of $m = 366070767880$ and 82 and 84 grades) and which was indicated to Claim 1 or 2.

[Claim 10]A cation conductor which functions as a proton conductor and which was indicated to Claim 1 or 2.

[Claim 11]An electrochemical device with which a cation conductor which an organic residue which has an acidic group and other substituents combine with a fullerene molecule respectively is arranged between the 1st pole and the 2nd pole.

[Claim 12]An electrochemical device with which an organic residue which has an acidic group and other substituents or organic residues combine with a fullerene molecule respectively and a cation conductor which said fullerene molecule combines in a polymer via said substituent or an organic residue is arranged between the 1st pole and the 2nd pole.

[Claim 13]An electrochemical device whose carbon numbers of said organic residue are 1-20 and which was indicated to Claim 11 or 12.

[Claim 14]An electrochemical device which 2-14 of said organic residue combined to one molecule of fullerene and one or more of said substituent have combined to one molecule of fullerene and which was indicated to Claim 11 or 12.

[Claim 15]An electrochemical device which said acidic group indicated to Claim 11 which is a basis of proton dissociation nature such as a sulfonic group, a carboxyl group or a phosphate group or 12.

[Claim 16]An electrochemical device in which said substituent is a functional group containing a hetero atom or an activity substituent which has active hydrogen and which was indicated to Claim 11 or 12.

[Claim 17]An electrochemical device with which the bridge is constructed over said substituent by cross linking agent and which was indicated to Claim 12.

[Claim 18]An electrochemical device with which the bridge is constructed over said fullerene molecule by said organic residue and which was indicated to Claim 12.

[Claim 19]An electrochemical device with which said fullerene molecule consists of spherical carbon molecule C_m (natural number which can form a globular molecule of $m= 366070767880$ and 82and 84 grades) and which was indicated to Claim 11 or 12.

[Claim 20]An electrochemical device which was constituted as a fuel cell with which a proton conduction part which consists of said cation conductor was allotted between a hydrogen pole and an oxygen pole and which was indicated to Claim 11 or 12.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to electrochemical devices such as cation conductors such as a proton conductor and a fuel cell.

[0002]

[Description of the Prior Art]In recent years the interest is dramatically attracted from a viewpoint of environmental problems such as air pollution to the fuel cell. In order to reduce air pollution as much as possible the measure against exhaust gas of the car is important and the electromobile is used as one of measures but it has not resulted in spread on problems such as a charging equipment and mileage. To this the car which uses a fuel cell is expected to be the most promising and examination of much more efficient-izing and a miniaturization is needed.

[0003]Research of the fuel cell which used the solid electrolyte for such the source of power for cars or the power supply of the portable device implement is

done briskly. As such a solid electrolyte proton conductor such as polyperfluoro sulfonic acid (Du Pont Nafion etc.) and polymolybdenum acids are known.

[0004] When these solid polymer electrolytes are placed by the damp or wet condition they show high proton conductivity near ordinary temperature.

Namely the proton ionized from the sulfonic group when polyperfluoro sulfonic acid was taken for the example. The water which was combined with the moisture incorporated in large quantities into the Polymer Division matrix (hydrogen bond) and was protonated. That is since an oxonium ion (H_3O^+) can be generated, the gestalt of this oxonium ion can be taken and a proton can move in the inside of the Polymer Division matrix. This kind of matrix material shows the proton conduction effect under ordinary temperature.

[0005] However, since proton conduction is revealed only by a humidified state, this solid polymer electrolyte requires that it should be placed by continuously sufficient damp or wet condition while in use. Therefore, a humidifying device and various kinds of accompanying devices are required. The scale of a device is not enlarged in the composition of systems such as a fuel cell or the cost hike of a system construction is not avoided. And freezing of water arises in low temperature and there is a problem that proton conductivity falls by evaporation of water in an elevated temperature.

[0006] For efficient-izing of a fuel cell and a miniaturization in the fuel cell of the Polymer Division solid oxide type, a proton conductor thin film must be produced more thinly and advanced features of the proton conductor itself are desired much more. Although the above-mentioned **** solid polymer electrolyte fluorinates a main chain and a side chain and generally gives hydrophobicity and the linear polymer which has a functional group like an SO_3H basis which contributes to proton conduction is used at the tip of a side chain. If the introduction amount of an acid functional group is increased too much in order to raise conductivity, such linear polymer will swell remarkably in water or will be solubilized.

[0007]

[Processes leading to Invention]Thenthe people found out that FURARE Norian and sulfuric acid hydrogen esterification FURARE Norian showed proton conductivityand raised the new proton conductor in Tokuganhei11-204038 and Patent Application No. 2000-058116. The proton conductor by this prior invention is a proton conductor with a small atmosphere dependency that can use in a large temperature region including ordinary temperatureand that lower limit temperature in particular is not higheitherand moreover does not need the moisture as a moving medium.

[0008]Although fullerene molecule C₆₀ and C₇₀ are shown in drawing 18 (A) and (B)the poly hydroxylation fullerene (a common name "FURARE Norian (Fullerenol)".) which is the compound which had the structure which added two or more hydroxyl groups like drawing 19 (A) in the carbon atom which constitutes these fullerene molecules from a prior invention By poly hydroxylation fullerene sulfuric acid hydrogen ester which is the compound which replaced the sulfone groupthe hydroxyl group of FURARE Norian forms the proton conduction part like drawing 19 (B) (in additionO shows a fullerene molecule simple among drawing 19).

[0009]Such FURARE Norian or its sulfuric acid hydrogen esterSince many bases of the proton dissociation nature which consists of an OH radical or an OSO₃H basis are introduced into one molecule of fullereneeven if moisture does not existproton conductivity is presentedandmoreoverthe number density per volume of a proton transfer site increases as a proton conductor. In this caseproton conductivity becomes more remarkable [the poly hydroxylation fullerene sulfuric acid hydrogen ester of drawing 19 (B) which introduced the sulfone group into the composition carbon atom of the fullerene molecule] rather than FURARE Norian.

[0010]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]Howeveralthough such poly hydroxylation fullerene sulfuric acid hydrogen ester which is a FURARE Norian derivative showed high proton conductivity also under the conditions of not

humidifying under the conditions in which water exists it turned out that it is easy to hydrolyze a sulfate ester portion at an elevated temperature (especially not less than 85 °C). For this reason under existence of water (as for this the moisture generated to the oxygen pole side as a result of a cell reaction is also the same.) when it was used at the elevated temperature it became clear that there was a problem that proton conductivity falls easily.

[0011] The purpose of this invention is to provide electrochemical devices such as a cation conductor which does not decompose in a wide temperature requirement (at least 0 °C - 130 °C) including ordinary temperature and is chemically stable and shows high proton conductivity to stability for a long time and a fuel cell using this even if water exists.

[0012] The cation conductor with which it does not solubilize to water even if other purposes of this invention can take the three-dimensional structure of cross linkage and it increases the introduction amount of an acid functional group and hot mobility is also further controlled and heat-resistant improvement is expected. It is in providing electrochemical devices such as a fuel cell using this.

[0013]

[Means for Solving the Problem] That is, this invention relates to a cation conductor which an organic residue which has an acidic group and other substituents combine with a fullerene molecule respectively and requires this cation conductor for an electrochemical device arranged between the 1st pole and the 2nd pole. Hereafter these are called the 1st cation conductor and electrochemical device of this invention.

[0014] Since an organic residue which has an acidic group of proton dissociation nature such as a sulfonic group has combined with a fullerene molecule in a cation conductor according to the 1st cation conductor and electrochemical device of this invention, also under conditions of ordinary temperature normal relative humidity (or humidifying [no]) said acidic group shows high proton conductivity which has many transfer sites and. Since it is hard to receive decomposition of hydrolysis etc. an organic residue which combines this acidic group with a

fullerene molecule is held at a fullerene molecule without an acidic group producing decomposition even if water exists and can hold high proton conductivity for a long time.

[0015] And what a fullerene molecule is combined for in a polymer via this substituent by existence of said substituent combined with a fullerene molecule especially an active group which can be polymerized (especially the three-dimensional structure of cross linkage is formed) becomes possible. By such polymerization decomposition does not occur in a wide temperature requirement (at least 0 °C - 130 °C) including ordinary temperature. Hot mobility is controlled and it becomes it is chemically stable and possible to take the insoluble three-dimensional structure of cross linkage to water even if it makes an introduction amount of said acidic group increase. It does not begin to melt to water existed or generated at the time of operation of electrochemical devices such as a fuel cell therefore it is stabilized for a long time and high proton conductivity comes to be shown.

[0016] An organic residue which has an acidic group and other substituents or organic residues combine this invention with a fullerene molecule again respectively and. A cation conductor which said fullerene molecule combines in a polymer via said substituent or an organic residue is provided and this cation conductor provides an electrochemical device arranged between the 1st pole and the 2nd pole. Hereafter these are called the 2nd cation conductor and electrochemical device of this invention.

[0017] Since an organic residue which has an acidic group of proton dissociation nature such as a sulfonic group has combined with a fullerene molecule in a cation conductor according to the 2nd cation conductor and electrochemical device of this invention Under conditions of ordinary temperature normal relative humidity (or humidifying [no]) as well as the 1st cation conductor of this invention and an electrochemical device said acidic group shows high proton conductivity which has many transfer sites and. Since it is hard to receive decomposition of hydrolysis etc. an organic residue which combines this acidic group with a

fullerene molecule is held at a fullerene molecule without an acidic group producing decomposition even if water exists and can hold high proton conductivity for a long time.

[0018] By and that which a fullerene molecule has combined in a polymer via said substituent or an organic residue combined with a fullerene molecule (especially the three-dimensional structure of cross linkage is formed). Decomposition does not occur in a wide temperature requirement (at least 0 °C - 130 °C) including ordinary temperature. Hot mobility is controlled and it becomes it is chemically stable and possible to take the insoluble three-dimensional structure of cross linkage to water even if it makes an introduction amount of said acidic group increase. It does not begin to melt to water existed or generated at the time of operation of electrochemical devices such as a fuel cell; therefore it is stabilized for a long time and high proton conductivity is shown.

[0019]

[Embodiment of the Invention] In the 1st [of this invention] and 2nd cation conductors and electrochemical devices as for said organic residue it may be good that carbon numbers are 1-20 and it may contain hetero atoms such as N, O, P, and S. It is good for 2-14 of said organic residue to have joined together to one molecule of fullerene and for one or more of said substituent to have joined together to one molecule of fullerene.

[0020] It is good that said acidic group is a basis of proton dissociation nature such as a sulfonic group, a carboxyl group, or a phosphate group.

[0021] It is good that said substituent is an activity substituent which has active hydrogens such as the functional group containing hetero atoms such as C, N, O, P, S, F, Cl, Br, and I or a sulfonic group, hydroxyl, an amino group, a carboxyl group, a sulfhydryl group, and a phosphate group and which can be polymerized.

[0022] And it is good for a bridge to be constructed over said substituent by cross linking agents such as polyisocyanate or to be constructed over said fullerene molecule by said organic residue.

[0023] Specifically said fullerene molecule consists of spherical carbon molecule

C_m (natural number which can form the globular molecule of m= 366070767880 and 82 and 84 grades).

[0024] And it is good to constitute the proton conduction part which consists of a cation conductor as a fuel cell allotted between the hydrogen pole and the oxygen pole.

[0025] Next the desirable embodiment of this invention is described under Drawings reference.

[0026] The cation conductor (fullerene derivative as a proton conductor) of this invention expressed with general formula (I) so that it may illustrate to drawing 1 Via an organic residue (-Y- or -R¹-) a sulfonic group a carboxyl group The acidic substituent of proton dissociation nature such as a phosphate group for example a sulfonic group (-SO₃H) An activity substituent (-Z) for example a hydroxyl group is fullerene polyhydroxy alkyl sulfonic acid expressed with the general formula (1) chemically combined with the radical respectively to fullerene molecule C₆₀. Since this cation conductor was described above it is a also chemically stable ion-conductive compound which is not hydrolyzed even if a wide temperature requirement (at least 0 ° - 130 °) including ordinary temperature shows high ionic conductivity and water exists.

[0027] In general formula (I) and (1) although it is p ≥ 1 and there is no restriction in particular p (the number of substituents) is 2-14 preferably for example is 2-6. If there is little this pit is in the tendency for ionic conductivity to become low and p of q [several] of Z or an OH radical will decrease in being large and cross-linking will become scarce. Or more by one it is 2-4 for example and if cross-linking becomes scarce and it is large when this is small p will decrease and as for q (the number of substituents) ion conductivity will fall easily. Since steric exclusion arises the compound which has too much such p and q is difficult to compound.

[0028] Y in general formula (I) and (1) and R¹ express all the organic residues of the carbon numbers 1-20. Since there is a tendency it to become for the dissolution to a solvent to be difficult for the compound of 1-2 for the solvent solubility at the time of ionic exchange to become scarce and difficult [the

compound whose carbon number is five or more] to compound this carbon number and acidic group density falls 1-4 especially 3 or 4 has a preferred carbon number. And when a carbon number exceeds 20 an organic residue is bulky and the ion conductivity by an acidic group has an adverse effect.

[0029] Illustration of this Y and R¹ will mention the alkylene group (for example a methylene group, ethylene, trimethylene, tetramethylene, pentaethylene, propylene group) of a chain or branched state and an aromatic group (for example a phenylene group, naphthylene group). This Y of this and R¹ may contain a hetero atom like N, O, P, and S (for example a oxy group, a carbonyl group, a thio group, a thiocarboxyl group, a sulfinyl group, a sulfone group, an imino group, a azo group, a HOSUHO group, etc. can be mentioned).

[0030] The activity substituent Z in general formula (I) and (1) may be a non-substitution product and may be a functional group containing a hetero atom like N, O, P, S, F, Cl, Br, and I. For example, alkyl groups such as a methyl group and an ethyl group, a fluorine group, a chloro group, a methoxy group, a methylthio group, etc. are mentioned.

[0031] Z -- an activity substituent (for example a sulfonic group, hydroxy, and an amino group.) They are a carboxyl group, a sulfhydryl group, and an active functional group that has active hydrogen like a substituent like a phosphate group. Three-dimensional crosslinked polymer is formed by this and cross linking agents (a polyisocyanate system, a dihalogen system, a diol system, a dithiol series, an epoxy system, a diazido system, a dicarboxylic acid system, etc.) and it can become an insoluble object to water.

[0032] The reaction which compounds the compound (fullerene polyhydroxy alkyl sulfonic acid) shown in drawing 1 For example as shown in drawing 2 according to the number of alkyl-sulfonic-acid groups to introduce a 2-30-Eq reducing agent (for example alkaline metal, NaFTA, RENIDO) and a sulfonating agent (for example alkyl sultone) are used to fullerene. In this reaction for example it was introduced via R¹ by the processing and ionic exchange by NaOH of the fullerene which has SO₃Na and (R²)₄NOH-SO₃Na is used as a sulfonic group and an OH

radical is introduced into a fullerene molecule. In order to realize good ion conductivity a 15-30-Eq reducing agent and a sulfonating agent are needed preferably. Among these if the number of the case below 10 Eq of the sulfonic groups introduced (p) decreases and p exceeds 15 most objects are not obtained but the superfluous reacting agent beyond this is unnecessary also from a viewpoint of a manufacturing cost.

[0033] Alkaline metal NAFTA RENIDO as shown in below-mentioned working example as a reducing agent (an alkaline metal) Hereafter similarly LiNa etc. may use reduction reagents such as alkaline metal JITASHA kana phenyl and may adopt the electrochemical process using the reducing action of the electron supplied from an electrode besides this.

[0034] The compound of the general formula (1) may have incorporated about 15% of water molecule firmly as crystal water with the weighted mean and this crystal water is not desorbed from it under the high vacuum of an about 10^{-6} Torr. That is this compound embodies high ion conductivity over a wide temperature requirement including ordinary temperature in order to form the proton conduction channel which consists of these crystal water and sulfonic groups as a bulk solid. Although this compound shows good ion conductivity also under dry environment it can realize still higher ion conduction by existence of water under humidification conditions.

[0035] The compound expressed with general formula (II) to drawing 3 combines a fullerene molecule in a polymer (polymer) as other cation conductors (proton conductor) of this invention. Since this compound has combined the organic residue (-Y- or -R¹-) with the fullerene molecule which constitutes the monomer component of a polymer as well as the compound of the above-mentioned general formula (1) It is also a chemically stable ion-conductive compound which is not hydrolyzed even if it indicates that ionic conductivity is high in a wide temperature requirement (at least 0 °C - 130 °C) including ordinary temperature since it is the same described above and water exists. The above-mentioned organic residue (-Y- or -R¹-) in this compound is the same as the above-

mentioned thing.

[0036] And although the fullerene molecule is combined with the polymer chain via the substituent or the organic residue (R^3) as a polymer general formula (II) and the compound of (2) The substituent is the same activity substituent as Z of above-mentioned general formula (I) Nakais formed into three-dimensional crosslinked polymer by cross linking agents (a polyisocyanate system a dihalogen system a diol system a dithiol series an epoxy system a diazido system a dicarboxylic acid system etc.) and has become an insoluble object to water. The case where polyisocyanate ($OCN-R^4-NCO$) is used is shown in a general formula (2).

[0037] Or R^3 may make a fullerene molecule construct a bridge directly and may contain an alkylene group (for example a methylene group an ethylene group a trimethylene group a tetramethylene group) and a hetero atom like N O P and S including all the organic residues of the carbon numbers 2-20. For example a oxy group a carbonyl group a thio group a thiocarboxyl group a sulfinyl group a sulfone group an imino group a azo group a HOSUHO group etc. can be mentioned.

[0038] You may have a substituent which contains a hetero atom like C N O P and S in the above-mentioned bridge construction skeleton. For example a methyl group an ethyl group a propyl group a butyl group a vinyl group an aryl group a methoxy group an ethoxy group a carboxyl group a methoxycarbonyl group a benzoyloxy group a formyl group an acetyl group a methoxymethyl group a methoxyethoxymethyl group a sulfhydryl group a methylthio group a thioacetyl group a thiocarboxyl group a sulfinyl group a sulfonic group a mesyl group an amino group a methylamino group an anilino group a cyano group a nitro group a hydrazino group a phenylazo group a phosphate group etc. can be mentioned.

[0039] In general formula (II) and (2) as for r (degree of polymerization) although p and q are the same as the above-mentioned thing it is preferred that it is three or more.

[0040] The synthetic reaction of the compound (polymer of fullerene polyhydroxy alkyl sulfonic acid) shown in drawing 3 is shown in drawing 4. Although the

reaction to the middle is performed like the thing of drawing 2 it can make the obtained fullerene polyhydroxylalkyl sulfonic acid able to react to the polyisocyanate of the following structure and can urethane-polymer-ize it.

[0041]

[Formula 1] Polyisocyanate :



[0042] Each compound of above-mentioned this invention of general formula (I) and (II) shows ion conductivity high as a proton conductor in a wide temperature requirement (at least 0 °C - 130 °C) including ordinary temperature and also chemically is a stable ion-conductive compound. Since the fullerene molecule is combined in the polymer by the structure of cross linkage, the water resisting property of the compound [especially] of general formula (II) improves; it is stabilized for a long time and shows high proton conductivity.

[0043] One example of a fuel cell in which the above-mentioned fullerene derivative (for example fullerene polyhydroxy alkyl sulfonic acid or its urethane polymer) was used as a proton conductor is shown in drawing 5 (A). This fuel cell has the terminal 8, the negative electrode 2 with nine (the fuel electrode or the hydrogen pole) and the anode (oxygen pole) 3 which stick or distributed the catalysts 2a and 3a respectively and which countered mutually and the proton conduction part 1 is fastened among these two poles.

[0044] At the time of use, by the negative-electrode 2 side, hydrogen is supplied from the feed port 12 and it is discharged from the outlet 13 (this may not provide.). As a proton is generated while the fuel (H₂) 14 passes through the channel 15 and shown in drawing 5 (B), this proton moves to the anode 3 side with a proton generated in the proton conduction part 1 and reacts to the oxygen (or air) 19 which is supplied to the channel 17 from the feed port 16 there and goes to the exhaust port 18 and thereby desired electromotive force is taken out.

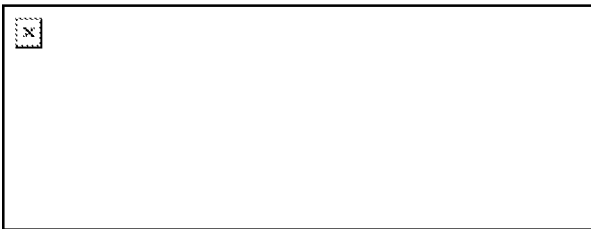
[0045]

[Example] Hereafter, working example of this invention is described.

[0046] Working example 1 <composition of fullerene polypropylene sulfonic

acid> [0047]

[Formula 2]



[0048] This composition was performed by referring to document (Y. Chi J. B. Bhonsle T. Canteenwala J. -P. Hung J. Shiea B. -J. Chen and L. Y. Chiang Chem. Lett. 1998 465.). 30 Eq of dimethoxyethane solutions of sodium NAFTA RENIDO prepared beforehand were added to the dimethoxyethane solution of the powder 2g of fullerene and it agitated under a nitrogen atmosphere at the room temperature for 2 hours. After cooling the reactional solvent by the ice bath and adding 30 Eq of 13-propane sultones after an appropriate time it agitated at 50 °C for 4 hours.

[0049] Methanol was added the reaction was stopped and filtered and settlings were collected. Methanol washed the obtained settlings enough.

[0050] In this way vacuum drying was carried out after having melted the obtained powder in pure water letting pass and carrying out sulfone oxidation to the ion exchange column and removing water by an evaporator.

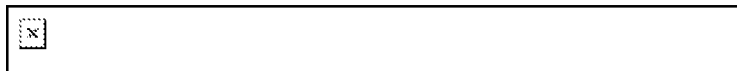
[0051] Thus when FT-IR (drawing 6) of black powder and TOF-MS (drawing 7) measurement which were obtained were performed it was checked that it is fullerene polypropylene pill sulfonic acid (p in drawing 7 expresses the number of the introduced propylsulfonic groups).

[0052] Next 80 mg of powder of this fullerene polypropylene pill sulfonic acid was measured and it pressed in one way by about 5 t /cm² so that it might become a circular pellet type 15 mm in diameter.

[0053] In this way the complex impedance plot was created using the created pellet and ionic conductivity was measured. When the sample was measured in the atmosphere of 60% of humidity it was 1x10⁻² Scm⁻¹ at 7x10⁻³ Scm⁻¹ and 85 °C in

$1 \times 10^{-3} \text{Scm}^{-1}$ and 50 ** at 20 **. When the sample was measured in the atmosphere of 100% of humidity it was $1 \times 10^{-2} \text{Scm}^{-1}$ at 85 **.

[0054]<Composition of fullerene polyhydroxy propylsulfonic acid> [Formula 3]



[0055]Add 1 g of settlings (fullerene polypropylene pill sulfone sodium) before the above-mentioned ionic exchange to 20 ml of sodium hydroxide solution (1g/one ml) and it melts. Three drops of tetra tertial butyl ammonium hydroxide was added here it agitated for 2 hours. 30 more ml of water was added and it agitated for 12 hours. When the reaction solution was condensed by the evaporator and methanol was added, settlings deposited. After filtering this and washing a solid ingredient 3 times with methanol further sodium hydroxide was thoroughly removed using column chromatography (silica gel and a developing solvent are water).

[0056]After dissolving the obtained powder in pure water and removing water by through and an evaporator to an ion exchange column it dried at 40 ** for 12 hours. Thus when FT-IR (drawing 8) measurement of the obtained black powder was performed it was checked that it is fullerene polyhydroxy propylsulfonic acid.

[0057]Next 80 mg of powder of this fullerene polyhydroxy propylsulfonic acid was measured and it pressed in one way by about $5 \text{ t } [\text{cm}]^{-2}$ so that it might become a circular pellet type 15 mm in diameter.

[0058]In this way the complex impedance plot was created using the created pellet and ionic conductivity was measured. When the sample was measured in the atmosphere of 60% of humidity it was $9 \times 10^{-3} \text{Scm}^{-1}$ at $8 \times 10^{-3} \text{Scm}^{-1}$ and 85 ** in $7 \times 10^{-3} \text{Scm}^{-1}$ and 50 ** at 20 **. When the sample was measured in the atmosphere of 100% of humidity it was $9 \times 10^{-3} \text{Scm}^{-1}$ at 85 **.

[0059]Working example 2 <composition of fullerene polybutylsulfonic acid>

[0060]

[Formula 4]



[0061] This composition also referred to document (Y. Chi J. B. Bhonsle T. Canteenwala J. -P. Hung J. Shiea B. -J. Chen and L. Y. Chiang Chem. Lett. 1998 465.) and was performed. 20 Eq of dimethoxyethane solutions of sodium NAFTA RENIDO prepared beforehand were added to the dimethoxyethane solution of the powder 2g of fullerene and it agitated under a nitrogen atmosphere at the room temperature for 2 hours. After cooling the reaction solution by the ice bath and adding 30 Eq of 14-butanedisulfonate it agitated at 50 °C for 4 hours.

[0062] Methanol was added the reaction was stopped and filtered and settlings were collected. Condensed filtrate methanol was made to add and reprecipitate it filtered and settlings were collected. Methanol washed the obtained settlings enough.

[0063] In this way vacuum drying was carried out after melting the obtained powder in pure water and removing water by through and an evaporator to an ion exchange column.

[0064] Thus when FT-IR (drawing 9) of black powder and TOF-MS (drawing 10) measurement which were obtained were performed it was checked that it is fullerene polybutylsulfonic acid (p in drawing 10 expresses the number of the introduced butylsulfonic groups).

[0065] Next 80 mg of powder of this fullerene polybutylsulfonic acid was measured and it pressed in one way by about $5 \text{ t } [\text{cm}]^{-2}$ so that it might become a circular pellet type 15 mm in diameter.

[0066] In this way the complex impedance plot was created using the created pellet and ionic conductivity was measured. When the sample was measured in the atmosphere of 60% of humidity it was $1 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ at $7 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ and 85 °C in $1 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ and 50 °C at 20 °C. When the sample was measured in the

atmosphere of 100% of humidity it was $1 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ at 85 °C.

[0067]<Composition of fullerene polyhydroxy butylsulfonic acid> [0068]

[Formula 5]



[0069]Add 1 g of settlings (fullerene polybutyl sulfone sodium) before the above-mentioned ionic exchange to 20 ml of sodium hydroxide solution (1g/one ml) and it melts. Three drops of tetra tertial butyl ammonium hydroxide was added here it agitated for 2 hours. 30 more ml of water was added and it agitated for 12 hours. When the reaction solution was condensed by the evaporator and methanol was added, settlings deposited. After filtering this and washing a solid ingredient 3 times with methanol further sodium hydroxide was thoroughly removed using column chromatography (silica gel and a developing solvent are water).

[0070]After dissolving the obtained powder in pure water and removing water by through and an evaporator to an ion exchange column it dried at 40 °C for 12 hours. Thus when FT-IR ([drawing 11](#)) measurement of the obtained black powder was performed it was checked that it is fullerene polyhydroxy butylsulfonic acid.

[0071]Next 80 mg of powder of this fullerene polyhydroxy butylsulfonic acid was measured and it pressed in one way by about 5 t/cm^2 so that it might become a circular pellet type 15 mm in diameter.

[0072]In this way the complex impedance plot was created using the created pellet and ionic conductivity was measured. When the sample was measured in the atmosphere of 60% of humidity it was $9 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ at $7 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ and 85 °C in $5 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ and 50 °C at 20 °C. When the sample was measured in the atmosphere of 100% of humidity it was $8 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ at 85 °C.

[0073]in this example the object was obtained like the above except having changed the synthetic condition of the above-mentioned fullerene polybutylsulfonic acid into versatility as shown in the following table 1.

[0074]

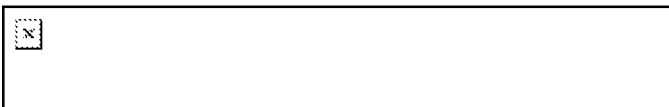
[Table 1]



[0075] Although the TOF-MS spectrum of the object obtained by the synthetic condition is shown in drawing 12 - drawing 16 from these results respectively. If these results are combined with the result of drawing 10 and considered the number of substituents of the direction which increased the equivalent of sodium NAFTA RENIDO to add and a 14-butanedisulfone will increase. Although what is higher than a room temperature is good as for temperatures as for that 50 °C is most suitable and a reactional solvent it turns out that the tetrahydrofuran whose polarity is higher than dimethoxyethane is suitable respectively.

[0076] Working example 3 <composition of fullerene polyhydroxy
OKISHIBUCHIRU sulfonic acid> [0077]

[Formula 6]



[0078] 2g (composition of FURARE Norian) of FURARE Norians That [Long Y. Chiang Lee-Yih Wang John W. Swirczewski Stuart Soled and Steve Cameron J. Org. Chem. 1994 59 3960]. It carried out in the cage. In addition to the sodium hydride 4.0g 100 ml was agitated at 60 °C under nitrogen for 2 hours by using the dried tetrahydrofuran as a solvent. Then the 14-butanedisulfone which dissolved in 50 ml of tetrahydrofurans was dropped and also it was made to react at 60 °C under nitrogen for 20 hours.

[0079] Methanol was added the reaction was terminated and settlings were collected by filtration. Using methanol and hexane the settlings were washed enough and vacuum drying was carried out for 12 hours.

[0080]After dissolving the obtained powder in pure water and removing water by through and an evaporator to an ion exchange columnvacuum drying was carried out at 40 ** for 12 hours.

[0081]Thuswhen FT-IR (drawing 17) measurement of the obtained black powder was performedit was checked that it is fullerene polyhydroxy OKISHIBUCHIRU sulfonic acid. By ultimate analysis the introduction amount (p) of the oxybutylsulfonic group was an average of 4 to one molecule of fullerene.

[0082]Next80 mg of powder of this fullerene polyhydroxy OKISHIBUCHIRU sulfonic acid was measuredand it pressed in one way by about 5 t [/cm] ² so that it might become a circular pellet type 15 mm in diameter.

[0083]In this waythe complex impedance plot was created using the created pelletand ionic conductivity was measured. When the sample was measured in the atmosphere of 60% of humidityit was $8 \times 10^{-3} \text{Scm}^{-1}$ at $4 \times 10^{-3} \text{Scm}^{-1}$ and 85 ** in $6 \times 10^{-4} \text{Scm}^{-1}$ and 50 ** at 20 **. When the sample was measured in the atmosphere of 100% of humidityit was $8 \times 10^{-3} \text{Scm}^{-1}$ at 85 **.

[0084]Working example 4 <urethane-polymer-izing of fullerene polyhydroxy butylsulfonic acid> [0085]

[Formula 7]



[0086]After carrying out weighing of the powder 0.3g of fullerene polyhydroxy butylsulfonic acid and making it fully dissolve in the pure water

0.4gpolyisocyanate:Aquanate 200 (product made from Japanese Polyurethane)

0.15g was addedit agitated with the centrifugal agitator for 3 minutesand the paste was created.

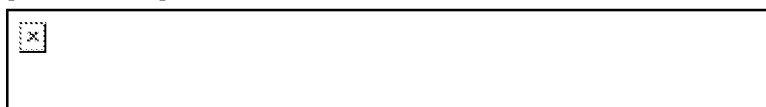
[0087]This paste on the polytetrafluoroethylene (Teflon: Du Pont trade name : the followingthe same) sheet of 20-micrometer thicknessAfter applying using the doctor blade of a 150-micrometer gap and drying the sheet after spreading under the environment of 80 ** for 48 hoursfrom the Teflon sheetthe coat was exfoliated and the urethane polymer-ized film of fullerene polyhydroxy butylsulfonic acid

was obtained. Thickness was 26 micrometers.

[0088]The obtained film was pierced in diameter of 15 mmthe complex impedance plot was createdand ionic conductivity was measured. When the sample was measured in the atmosphere of 60% of humidityit was $6 \times 10^{-3} \text{Scm}^{-1}$ at $2 \times 10^{-3} \text{Scm}^{-1}$ and 85 ** in $5 \times 10^{-4} \text{Scm}^{-1}$ and 50 ** at 20 **. When the sample was measured in the atmosphere of 100% of humidityit was $6 \times 10^{-3} \text{Scm}^{-1}$ at 85 **.

[0089]Working example 5 <urethane-polymer-izing of fullerene polyhydroxy OKISHIBUCHIRU sulfonic acid> [0090]

[Formula 8]



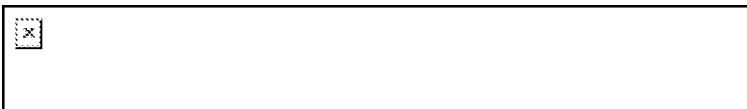
[0091]After carrying out weighing of the powder 0.3g of fullerene polyhydroxy OKISHIBUCHIRU sulfonic acid and making it fully dissolve in the pure water 0.4gpolyisocyanate:Aquanate 200 (product made from Japanese Polyurethane) 0.15g was addedit agitated with the centrifugal agitator for 3 minutesand the paste was created.

[0092]After applying this paste on the Teflon sheet of 20-micrometer thickness using the doctor blade of a 150-micrometer gap and drying the sheet after spreading under the environment of 80 ** for 48 hoursa coat is exfoliated from a Teflon sheetThe urethane polymer-ized film of fullerene polyhydroxy OKISHIBUCHIRU sulfonic acid was obtained. Thickness was 26 micrometers.

[0093]The obtained film was pierced in diameter of 15 mmthe complex impedance plot was createdand ionic conductivity was measured. When the sample was measured in the atmosphere of 60% of humidityit was $6 \times 10^{-3} \text{Scm}^{-1}$ at $3 \times 10^{-3} \text{Scm}^{-1}$ and 85 ** in $5 \times 10^{-4} \text{Scm}^{-1}$ and 50 ** at 20 **. When the sample was measured in the atmosphere of 100% of humidityit was $7 \times 10^{-3} \text{Scm}^{-1}$ at 85 **.

[0094]Working example 6 <formation of urethane crosslinked polymer of polyvinyl alcohol of fullerene polyhydroxy butylsulfonic acid> [0095]

[Formula 9]



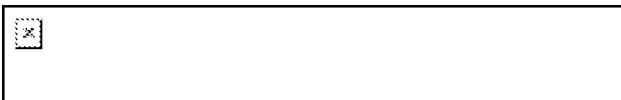
[0096]Weighing of the powder 0.3g of fullerene polyhydroxy butylsulfonic acid is carried outAfter making it fully dissolve in the pure water 0.4g0.05 g of polyvinyl alcohol (PVA) and polyisocyanate:Aquanate 200 (product made from Japanese Polyurethane) 0.10g were addedit agitated with the centrifugal agitator for 3 minutesand the paste was created.

[0097]After using the doctor blade of a 150-micrometer gapapplying this paste on the Teflon sheet of 20-micrometer thickness and drying the sheet after spreading under the environment of 80 ** for 48 hoursa coat is exfoliated from a Teflon sheetThe PVA urethane bridge construction film of fullerene polyhydroxy butylsulfonic acid was obtained. Thickness was 28 micrometers.

[0098]The obtained film was pierced in diameter of 15 mmthe complex impedance plot was createdand ionic conductivity was measured. When the sample was measured in the atmosphere of 60% of humidityit was $5 \times 10^{-3} \text{Scm}^{-1}$ at $1 \times 10^{-3} \text{Scm}^{-1}$ and 85 ** in $4 \times 10^{-4} \text{Scm}^{-1}$ and 50 ** at 20 **. When the sample was measured in the atmosphere of 100% of humidityit was $5 \times 10^{-3} \text{Scm}^{-1}$ at 85 **.

[0099]Working example 7 <formation of urea crosslinked polymer of fullerene polybutylsulfonic acid polyamine> [0100]

[Formula 10]



[0101]After carrying out weighing of the powder 0.3g of fullerene polybutylsulfonic acid polyamine and making it fully dissolve in the pure water 0.4gpolyisocyanate:Aquanate 200 (product made from Japanese Polyurethane) 0.15g was addedit agitated with the centrifugal agitator for 3 minutesand the paste was created.

[0102]After applying this paste on the Teflon sheet of 20-micrometer thickness using the doctor blade of a 150-micrometer gap and drying the sheet after

spreading under the environment of 80 °C for 48 hours a coat is exfoliated from a Teflon sheet. The urea bridge construction film of fullerene polybutylsulfonic acid polyamine was obtained. Thickness was 27 micrometers.

[0103] The obtained film was pierced in diameter of 15 mm. The complex impedance plot was created and ionic conductivity was measured. When the sample was measured in the atmosphere of 60% of humidity it was $5 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ at $1 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ and 85 °C in $5 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ and 50 °C at 20 °C. When the sample was measured in the atmosphere of 100% of humidity it was $5 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ at 85 °C.

[0104] Working example 8 <composition of cross coupling polymer of fullerene polybutylsulfonic acid> [0105]

[Formula 11]



[0106] In the dimethoxyethane solution of the powder 1g of fullerene polybutyl sulfone sodium. After adding 5 Eq of dimethoxyethane solutions of sodium NAFTA RENIDO prepared beforehand and agitating under a nitrogen atmosphere at a room temperature for 2 hours 4 Eq of 112-dibromododecanes were added and it agitated under a nitrogen atmosphere at the room temperature further for 12 hours.

[0107] Methanol was added the reaction was stopped and filtered and settlings were collected. Chloride processing of the settlings obtained by this was carried out and the target compound was obtained. The obtained compound was insolubility to water.

[0108] Next 80 mg of powder of cross coupling polymer of this fullerene polybutylsulfonic acid was measured and it pressed in one way by about 5 t /cm² so that it might become a circular pellet type 15 mm in diameter.

[0109] In this way the complex impedance plot was created using the created pellet and ionic conductivity was measured. When the sample was measured in the atmosphere of 90% of humidity it was $1 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ at $7 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ and 95 ** in $7 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ and 85 ** at $1.6 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ and 50 ** at 20 **.

[0110]

[Effect of the Invention] In this invention as mentioned above in a cation conductor the divalent organic residue which has an acidic group of proton dissociation nature such as a sulfonic group has combined with the fullerene molecule.

Therefore also under the conditions of ordinary temperature normal relative humidity (or humidifying [no]) said acidic group shows the high proton conductivity which has many transfer sites and. Since it is hard to receive decomposition of hydrolysis etc. the organic residue which combines this acidic group with a fullerene molecule is held at a fullerene molecule without an acidic group producing decomposition even if water exists and can hold high proton conductivity for a long time.

[0111] And. [whether what a fullerene molecule is combined for in a polymer via this substituent (or organic residue) by existence of said substituent combined with the fullerene molecule (especially the three-dimensional structure of cross linkage is formed) becomes possible and] Or since it is made to join together decomposition does not occur by such polymer-ization in a wide temperature requirement (at least 0 ** - 130 **) including ordinary temperature. Hot mobility is controlled and it becomes it is chemically stable and possible to take the insoluble three-dimensional structure of cross linkage to water even if it makes the introduction amount of said acidic group increase it will not begin to melt to the water existed or generated at the time of operation of electrochemical devices such as a fuel cell therefore it will be stabilized for a long time and high proton conductivity will be shown.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is a schematic diagram showing the chemical structure of the fullerene derivative based on this invention for example fullerene polyhydroxy alkyl sulfonic acid.

[Drawing 2] It is a schematic diagram showing the synthetic scheme of **** fullerene polyhydroxy alkyl sulfonic acid.

[Drawing 3] It is a schematic diagram showing the chemical structure of polymer of other fullerene derivatives based on this invention for example urethane polymer of fullerene polyhydroxy alkyl sulfonic acid.

[Drawing 4] It is a schematic diagram showing the synthetic scheme of urethane polymer of **** fullerene polyhydroxy alkyl sulfonic acid.

[Drawing 5] For example it is based on this invention they are fullerene polyhydroxy alkyl sulfonic acid or the outline sectional view (A) and principle-of-operation figure (B) of a fuel cell by the 1 embodiment using the polymer as a proton conductor.

[Drawing 6] It is a spectrum figure showing the measurement result of FT-IR of the fullerene polypropylene pill sulfonic acid obtained in working example of this invention.

[Drawing 7] It is a spectrum figure showing the measurement result of TOF-MS of **** fullerene polypropylene pill sulfonic acid.

[Drawing 8] It is a spectrum figure showing the measurement result of FT-IR of **** fullerene polyhydroxy propylsulfonic acid.

[Drawing 9] It is a spectrum figure showing the measurement result of FT-IR of the fullerene polybutylsulfonic acid obtained in other working example of this invention.

[Drawing 10] It is a spectrum figure showing the measurement result of TOF-MS of **** fullerene polybutylsulfonic acid.

[Drawing 11] It is a spectrum figure showing the measurement result of FT-IR of **** fullerene polyhydroxy butylsulfonic acid.

[Drawing 12] It is a spectrum figure showing the measurement result of TOF-MS of fullerene polybutylsulfonic acid besides ****.

[Drawing 13] It is a spectrum figure showing the measurement result of TOF-MS of fullerene polybutylsulfonic acid besides ****.

[Drawing 14] It is a spectrum figure showing the measurement result of TOF-MS of fullerene polybutylsulfonic acid besides ****.

[Drawing 15] It is a spectrum figure showing the measurement result of TOF-MS of fullerene polybutylsulfonic acid besides ****.

[Drawing 16] It is a spectrum figure showing the measurement result of TOF-MS of **** and also other fullerene polybutylsulfonic acid.

[Drawing 17] It is a spectrum figure showing the measurement result of FT-IR of the fullerene polyhydroxy OKISHIBUCHIRU sulfonic acid obtained in working example of further others of this invention.

[Drawing 18] It is structural drawing of a fullerene molecule.

[Drawing 19] It is a schematic diagram of the example which uses for a proton conductor the poly hydroxylation fullerene (A) which is an example of a fullerene derivative and its sulfuric acid hydrogen ester (B).

[Description of Notations]

1 -- a proton conduction part and 2 -- the 1 -- very (hydrogen pole) -- 2a -- a catalyst and 3 -- the 2 -- very (oxygen pole) -- 3a -- a catalyst and 14 -- hydrogen and 19 -- oxygen (or air)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-123793

(P2003-123793A)

(43)公開日 平成15年4月25日(2003.4.25)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
H 0 1 M 8/02		H 0 1 M 8/02	P 4 H 0 0 6
C 0 7 C 309/11		C 0 7 C 309/11	5 G 3 0 1
309/24		309/24	5 H 0 2 6
H 0 1 B 1/06		H 0 1 B 1/06	A
H 0 1 M 8/10		H 0 1 M 8/10	
審査請求 未請求 請求項の数20 O L (全 18 頁)			

(21)出願番号 特願2001-313996(P2001-313996)

(22)出願日 平成13年10月11日(2001.10.11)

(71)出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72)発明者 瀧澤 修一

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ

ー株式会社内

(72)発明者 福島 和明

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ

ー株式会社内

(74)代理人 100076059

弁理士 逢坂 宏

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 カチオン伝導体及び電気化学デバイス

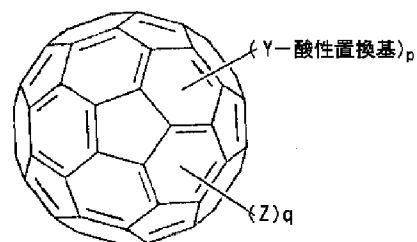
(57)【要約】

【課題】 水が存在していても、常温を含む広い温度範囲(少なくとも0℃～130℃)で分解せず、また化学的にも安定であって長時間安定に高いプロトン伝導性を示し、また三次元架橋構造をとることが可能であって酸官能基の導入量を増加しても水に対して可溶化することがなく、さらに高温における流動性も抑制され、耐熱性の向上が期待されるカチオン伝導体と、これを用いた燃料電池等の電気化学デバイスを提供すること。

【解決手段】 SO₃H等の酸性基を有する有機残基(ーYー)と、OH等の他の置換基(ーZ)とがフラーレン分子にそれぞれ結合してなるカチオン伝導体、又はフラーレン分子に結合した前記置換基又は有機残基を介してフラーレン分子が重合体中に結合している(特に三次元架橋構造を形成している)カチオン伝導体、及びこのカチオン伝導体がプロトン伝導部1として水素極2と酸素極3との間に配されている燃料電池等の電気化学デバイス。

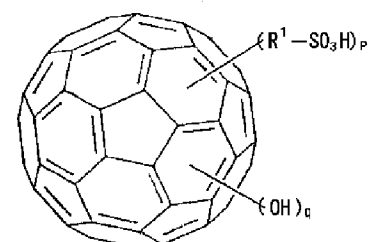
フラーレン誘導体:

一般式(1):



例えば、フラーレン誘導体としてフラーレン-3,3'-ビス(スルホン酸):

一般式(1):



【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸性基を有する有機残基と、他の置換基とがフラーレン分子にそれぞれ結合してなるカチオン伝導体。

【請求項2】 酸性基を有する有機残基と、他の置換基又は有機残基とがフラーレン分子にそれぞれ結合すると共に、前記置換基又は有機残基を介して前記フラーレン分子が重合体中に結合してなるカチオン伝導体。

【請求項3】 前記有機残基の炭素数が1～20である、請求項1又は2に記載したカチオン伝導体。

【請求項4】 前記有機残基がフラーレン1分子に対して2～14個結合し、前記置換基がフラーレン1分子に対して1個以上結合している、請求項1又は2に記載したカチオン伝導体。

【請求項5】 前記酸性基が、スルホン酸基、カルボキシル基又はリン酸基等のプロトン解離性の基である、請求項1又は2に記載したカチオン伝導体。

【請求項6】 前記置換基が、ヘテロ原子を含む官能基、又は活性水素を有する活性置換基である、請求項1又は2に記載したカチオン伝導体。

【請求項7】 前記置換基が架橋剤によって架橋されている、請求項2に記載したカチオン伝導体。

【請求項8】 前記有機残基によって前記フラーレン分子が架橋されている、請求項2に記載したカチオン伝導体。

【請求項9】 前記フラーレン分子が球状炭素分子 C_m ($m=36, 60, 70, 76, 78, 80, 82, 84$ 等の、球状分子を形成しうる自然数) からなる、請求項1又は2に記載したカチオン伝導体。

【請求項10】 プロトン伝導体として機能する、請求項1又は2に記載したカチオン伝導体。

【請求項11】 酸性基を有する有機残基と、他の置換基とがフラーレン分子にそれぞれ結合してなるカチオン伝導体が、第1極と第2極との間に配されている電気化学デバイス。

【請求項12】 酸性基を有する有機残基と、他の置換基又は有機残基とがフラーレン分子にそれぞれ結合すると共に、前記置換基又は有機残基を介して前記フラーレン分子が重合体中に結合してなるカチオン伝導体が、第1極と第2極との間に配されている電気化学デバイス。

【請求項13】 前記有機残基の炭素数が1～20である、請求項11又は12に記載した電気化学デバイス。

【請求項14】 前記有機残基がフラーレン1分子に対して2～14個結合し、前記置換基がフラーレン1分子に対して1個以上結合している、請求項11又は12に記載した電気化学デバイス。

【請求項15】 前記酸性基が、スルホン酸基、カルボキシル基又はリン酸基等のプロトン解離性の基である、請求項11又は12に記載した電気化学デバイス。

【請求項16】 前記置換基が、ヘテロ原子を含む官能

基、又は活性水素を有する活性置換基である、請求項11又は12に記載した電気化学デバイス。

【請求項17】 前記置換基が架橋剤によって架橋されている、請求項12に記載した電気化学デバイス。

【請求項18】 前記有機残基によって前記フラーレン分子が架橋されている、請求項12に記載した電気化学デバイス。

【請求項19】 前記フラーレン分子が球状炭素分子 C_m ($m=36, 60, 70, 76, 78, 80, 82, 84$ 等の、球状分子を形成しうる自然数) からなる、請求項11又は12に記載した電気化学デバイス。

【請求項20】 前記カチオン伝導体からなるプロトン伝導部が水素極と酸素極との間に配された燃料電池として構成された、請求項11又は12に記載した電気化学デバイス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、プロトン伝導体等のカチオン伝導体、及び燃料電池等の電気化学デバイスに関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、大気汚染等の環境問題の観点から、燃料電池に対して大いに関心が集められている。大気汚染を出来る限り減らすために、自動車の排ガス対策が重要になっており、その対策の一つとして電気自動車を使用されているが、充電設備や走行距離などの問題で普及にいたっていない。これに対しては、燃料電池を使用した自動車が最も将来性があると期待され、より一層の高効率化、小型化の検討が必要とされている。

【0003】このような自動車用動力源や携帯器具の電源に固体電解質を用いた燃料電池の研究が盛んに行われている。こうした固体電解質としては、ポリパーフルオロスルホン酸（デュポン社製のナフィオンなど）やポリモリブデン酸類などのプロトン伝導体が知られている。

【0004】これらの高分子固体電解質は、湿潤状態に置かれると、常温付近で高いプロトン伝導性を示す。即ち、ポリパーフルオロスルホン酸を例にとると、そのスルホン酸基より電離したプロトンは、高分子マトリックス中に大量に取込まれている水分と結合（水素結合）してプロトン化した水、つまりオキソニウムイオン（ H_3O^+ ）を生成し、このオキソニウムイオンの形態をとってプロトンが高分子マトリックス内を移動することができるので、この種のマトリックス材料は常温下でプロトン伝導効果を示す。

【0005】しかしながら、この高分子固体電解質は、プロトン伝導が加湿状態でのみ発現するため、使用中において継続的に十分な湿潤状態に置かれることが必要である。従って、燃料電池等のシステムの構成には、加湿装置や各種の付随装置が要求され、装置の規模が大型化したり、システム構築のコストアップが避けられない。

しかも、低温においては水の凍結が生じ、また高温においては水の蒸発によりプロトン伝導度が低下するという問題点がある。

【0006】また、燃料電池の高効率化、小型化のためには、高分子固体電解質型の燃料電池では、プロトン伝導体薄膜はより薄く作製しなければならず、プロトン伝導体そのものの高機能化が一段と望まれている。一般に、上記した如き高分子固体電解質は、主鎖と側鎖をフッ素化して疎水性を持たせ、側鎖の先端に SO_3H 基のような、プロトン伝導に寄与する官能基を有する一次元ポリマーが用いられているが、このような一次元ポリマーは、導電性を向上させるために酸官能基の導入量を増やしすぎると、水に著しく膨潤し、もしくは可溶化してしまう。

【0007】

【発明に至る経過】そこで、本出願人は、フラレノール及び硫酸水素エステル化フラレノールがプロトン伝導性を示すことを見出し、特願平11-204038号及び特願2000-058116号において新規なプロトン伝導体を提起した。この先願発明によるプロトン伝導体は、常温を含む広い温度域で用いることができ、その下限温度も特に高くはなく、しかも移動媒体としての水分を必要としないという、雰囲気依存性の小さなプロトン伝導体である。

【0008】図18(A)及び(B)には、フラーレン分子 C_{60} や C_{70} を示すが、先願発明では、これらのフラーレン分子を構成する炭素原子に、図19(A)のように複数の水酸基を付加した構造を持った化合物であるポリ水酸化フラーレン(通称「フラレノール(FullerenoI)」)や、図19(B)のようにフラレノールの水酸基がスルホン基と置き換わった化合物であるポリ水酸化フラーレン硫酸水素エステルによって、プロトン伝導部を形成している(なお、図19中、○はフラーレン分子を簡略に示したものである)。

【0009】このようなフラレノール又はその硫酸水素エステルは、フラーレン1分子中に OH 基又は OSO_3H 基からなるプロトン解離性の基が多数導入されているため、水分が存在しなくてもプロトン伝導性を呈し、しかもプロトン伝導体としてプロトン移送サイトの体積当たりの数密度が多くなる。この場合、プロトン伝導性は、フラレノールよりも、スルホン基をフラーレン分子の構成炭素原子に導入した図19(B)のポリ水酸化フラーレン硫酸水素エステルの方が顕著となる。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】ところが、フラレノール誘導体であるこうしたポリ水酸化フラーレン硫酸水素エステルは無加湿の条件下でも高いプロトン伝導性を示すが、水が存在する条件下では高温(特に 85°C 以上)で硫酸エステル部分が加水分解し易いことが分った。このため、水の存在下(これは、電池反応の結果として酸

素極側に生成する水分も同様である。)、高温で使用すると、プロトン伝導度が低下し易いという問題点があることが判明した。

【0011】本発明の目的は、水が存在していても、常温を含む広い温度範囲(少なくとも $0^\circ\text{C}\sim 130^\circ\text{C}$)で分解せず、また化学的にも安定であって長時間安定に高いプロトン伝導性を示すカチオン伝導体と、これを用いた燃料電池等の電気化学デバイスを提供することにある。

【0012】本発明の他の目的は、三次元架橋構造をとることが可能であって酸官能基の導入量を増加しても水に対して可溶化することがなく、さらに高温における流動性も抑制され、耐熱性の向上が期待されるカチオン伝導体と、これを用いた燃料電池等の電気化学デバイスを提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、酸性基を有する有機残基と、他の置換基とがフラーレン分子にそれぞれ結合してなるカチオン伝導体に係り、またこのカチオン伝導体が、第1極と第2極との間に配されている電気化学デバイスに係るものである。以下、これらを本発明の第1のカチオン伝導体及び電気化学デバイスと称する。

【0014】本発明の第1のカチオン伝導体及び電気化学デバイスによれば、カチオン伝導体において、スルホン酸基等のプロトン解離性の酸性基を有する有機残基がフラーレン分子に結合しているため、常温常湿(又は無加湿)の条件下でも、前記酸性基によって移送サイトが多くて高いプロトン伝導性を示すと共に、この酸性基をフラーレン分子に結合する有機残基は加水分解等の分解を受け難いために、水が存在していても酸性基が分解を生じることなしにフラーレン分子に保持され、高いプロトン伝導性を長時間保持することができる。

【0015】しかも、フラーレン分子に結合した前記置換基、特に重合可能な活性基の存在によって、この置換基を介してフラーレン分子を重合体中に結合させる(特に三次元架橋構造を形成する)ことが可能となる。こうした重合体化によって、常温を含む広い温度範囲(少なくとも $0^\circ\text{C}\sim 130^\circ\text{C}$)で分解が生起せず、高温における流動性が抑制され、化学的にも安定であり、また、前記酸性基の導入量を増加させても水に対して不溶な三次元架橋構造をとることが可能となり、燃料電池等の電気化学デバイスの稼動時に存在若しくは生成する水に対して溶け出すことがなく、従って、長時間安定して高いプロトン伝導性を示すようになる。

【0016】本発明はまた、酸性基を有する有機残基と、他の置換基又は有機残基とがフラーレン分子にそれぞれ結合すると共に、前記置換基又は有機残基を介して前記フラーレン分子が重合体中に結合してなるカチオン伝導体を提供し、またこのカチオン伝導体が、第1極と

第2極との間に配されている電気化学デバイスを提供するものである。以下、これらを本発明の第2のカチオン伝導体及び電気化学デバイスと称する。

【0017】本発明の第2のカチオン伝導体及び電気化学デバイスによれば、カチオン伝導体において、スルホン酸基等のプロトン解離性の酸性基を有する有機残基がフラーレン分子に結合しているため、本発明の第1のカチオン伝導体及び電気化学デバイスと同様に、常温常湿（又は無加湿）の条件下でも、前記酸性基によって移送サイトが多くて高いプロトン伝導性を示すと共に、この酸性基をフラーレン分子に結合する有機残基は加水分解等の分解を受け難いために、水が存在していても酸性基が分解を生じることなしにフラーレン分子に保持され、高いプロトン伝導性を長時間保持することができる。

【0018】しかも、フラーレン分子に結合した前記置換基又は有機残基を介してフラーレン分子が重合体中に結合している（特に三次元架橋構造を形成している）ので、常温を含む広い温度範囲（少なくとも0℃～130℃）で分解が生起せず、高温における流動性が抑制され、化学的にも安定であり、また、前記酸性基の導入量を増加させても水に対して不溶な三次元架橋構造をとることが可能となり、燃料電池等の電気化学デバイスの稼働時に存在若しくは生成する水に対して溶け出すことなく、従って、長時間安定して高いプロトン伝導性を示すものとなる。

【0019】

【発明の実施の形態】本発明の第1及び第2のカチオン伝導体及び電気化学デバイスにおいて、前記有機残基は、炭素数が1～20であるのがよく、N、O、P、S等のヘテロ原子を含んでいてもよい。また、前記有機残基がフラーレン1分子に対し2～14個結合し、前記置換基がフラーレン1分子に対し1個以上結合しているのがよい。

【0020】また、前記酸性基が、スルホン酸基、カルボキシル基又はリン酸基等のプロトン解離性の基であるのがよい。

【0021】また、前記置換基が、C、N、O、P、S、F、Cl、Br、I等のヘテロ原子を含む官能基、又はスルホン酸基、ヒドロキシル基、アミノ基、カルボキシル基、メルカプト基、リン酸基等の、活性水素を有する重合可能な活性置換基であるのがよい。

【0022】そして、前記置換基がポリイソシアネート等の架橋剤によって架橋されたり、前記有機残基によって前記フラーレン分子が架橋されるのがよい。

【0023】また、前記フラーレン分子は、具体的には、球状炭素分子 C_m （ $m=36、60、70、76、78、80、82、84$ 等の、球状分子を形成しうる自然数）からなっている。

【0024】そして、カチオン伝導体からなるプロトン伝導部が水素極と酸素極との間に配された燃料電池とし

て構成されるのがよい。

【0025】次に、本発明の好ましい実施の形態を図面参照下に説明する。

【0026】図1に例示するように、一般式（1）で表される本発明のカチオン伝導体（プロトン伝導体としてのフラーレン誘導体）は、有機残基（ $-Y-$ 又は $-R^1-$ ）を介してスルホン酸基、カルボキシル基、リン酸基等のプロトン解離性の酸性置換基、例えばスルホン酸基（ $-SO_3H$ ）が、また活性置換基（ $-Z$ ）、例えば水酸基が、フラーレン分子 C_{60} にそれぞれ放射状に化学的に結合した一般式（1）で表されるフラーレンポリヒドロキシアシルスルホン酸である。このカチオン伝導体は、上記した理由から、常温を含む広い温度範囲（少なくとも0℃～130℃）で高いイオン伝導度を示し、水が存在していても加水分解されない化学的にも安定なイオン伝導性化合物である。

【0027】一般式（1）及び（1）において、 p （置換基数）は、 $p \geq 1$ であって特に制限はないが、好ましくは2～14であり、例えば2～6である。この p が少ないと、イオン伝導率が低くなる傾向にあり、また p が多い場合には、 Z 又はOH基の数 q が減って架橋性が乏しくなる。また、 q （置換基数）は1以上、例えば2～4であり、これが少ないと、架橋性が乏しくなり、また多いと、 p が減ってイオン伝導性が低下し易い。これらの p 、 q が多すぎる化合物は立体障害が生じるので、合成が困難である。

【0028】また、一般式（1）及び（1）中の Y 及び R^1 は、炭素数1～20の全ての有機残基を表す。この炭素数が1～2の化合物は、溶媒に対する溶解が困難であり、例えばイオン交換時の溶媒溶解性が乏しくなり、また炭素数が5以上の化合物は、合成が困難となる傾向があり、酸性基密度が低下するので、炭素数が1～4、特に3又は4が好ましい。そして、炭素数が20を超えると、有機残基がバルキーであって酸性基によるイオン伝導性に悪影響がある。

【0029】この Y 及び R^1 を例示すると、鎖状又は分岐状のアルキレン基（例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、エチルエチレン基、プロピレン基）、芳香族基（例えば、フェニレン基、ナフチレン基）が挙げられる。この Y 及び R^1 は、N、O、P、Sのようなヘテロ原子を含んでいてもよい（例えば、オキシ基、カルボニル基、チオ基、チオカルボキシル基、スルフィニル基、スルホン基、イミノ基、アゾ基、ホスホン基などを挙げることができる）。

【0030】また、一般式（1）及び（1）中の活性置換基 Z は、無置換体であってよく、N、O、P、S、F、Cl、Br、Iのようなヘテロ原子を含む官能基であってよい。例えば、メチル基、エチル基等のアルキル基、フッ素基、クロロ基、メトキシ基、メチルチオ基などが挙げられる。

【0031】また、Zが活性置換基（例えば、スルホン酸基、ヒドロキシル基、アミノ基、カルボキシル基、メルカプト基、リン酸基のような置換基のように活性水素を有する活性官能基）であり、これと架橋剤（ポリイソシアネート系、ジハロゲン系、ジオール系、ジチオール系、エポキシ系、ジアジド系、ジカルボン酸系など）とにより三次元架橋ポリマー化され、水に対して不溶体になることができる。

【0032】図1に示す化合物（フラーレンポリヒドロキシルアルキルスルホン酸）を合成する反応は、例えば図2に示すように、導入したいアルキルスルホン酸基の数に応じて、フラーレンに対し2～30当量の還元剤（例えばアルカリ金属ナフタレニド）及びスルホン化剤（例えばアルキルスルホン）を用いる。この反応では、R¹を介して導入された例えばSO₃Naを有するフラーレンのNaOH、(R²)₄NOHによる処理及びイオン交換により、-SO₃Naをスルホン酸基とし、かつフラーレン分子にOH基を導入する。良好なイオン伝導性を実現するために、好ましくは15～30当量の還元剤及びスルホン化剤を必要とする。このうち、10当量未満の場合は、導入されるスルホン酸基の数（p）が少なくなり、またpが15を超えると、目的物は殆ど得られず、これ以上の過剰の反応剤は、製造コストの観点から不必要である。

【0033】還元剤としては、後述の実施例に示すようなアルカリ金属ナフタレニド（アルカリ金属は、Li、Na等、以下、同様）、アルカリ金属ジターシャルピフェニル等の還元試薬を用いてよく、これ以外にも、電極から供給する電子の還元作用を用いる電気化学的方法を採用してもよい。

【0034】一般式（1）の化合物は、重量平均で15%程度の水分子を結晶水として強固に取り込んでいることがあり、この結晶水は100℃程度の高温かつ10⁻⁶Torrの高真空下においても脱離しない。即ち、この化合物は、これらの結晶水とスルホン酸基からなるプロトン伝導チャンネルをバルク固体として形成するため、常温を含む広い温度範囲にわたって高いイオン伝導性を具現するものである。この化合物は、乾燥環境下でも良好なイオン伝導性を示すが、加湿条件下では、水の存在によってさらに高いイオン伝導を実現することができる。

【0035】図3に一般式（II）で表される化合物は、本発明の他のカチオン伝導体（プロトン伝導体）として、フラーレン分子を重合体（ポリマー）中に結合してなるものである。この化合物は、上記の一般式（1）の化合物と同様に、重合体の単量体成分を構成するフラーレン分子に有機残基（-Y-又は-R¹-）を結合しているため、上記したと同様の理由から、常温を含む広い温度範囲（少なくとも0℃～130℃）で高いイオン伝導性を示し、水が存在していても加水分解されない化学的にも安定なイオン伝導性化合物である。なお、この化

合物における上記有機残基（-Y-又は-R¹-）は、上記したものと同一である。

【0036】そして、一般式（II）及び（2）の化合物は、重合体として、フラーレン分子が置換基又は有機残基（R³）を介してポリマー鎖に結合されているが、その置換基は上記した一般式（1）中のZと同様の活性置換基であって架橋剤（ポリイソシアネート系、ジハロゲン系、ジオール系、ジチオール系、エポキシ系、ジアジド系、ジカルボン酸系など）により三次元架橋ポリマー化され、水に対して不溶体になっている。ポリイソシアネート（OCN-R⁴-NCO）を用いる場合を一般式（2）に示す。

【0037】或いは、R³はフラーレン分子を直接架橋させるものであってよく、炭素数2～20の全ての有機残基を含み、アルキレン基（例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基）や、N、O、P、Sのようなヘテロ原子を含んでもかまわない。例えば、オキシ基、カルボニル基、チオ基、チオカルボキシル基、スルフィニル基、スルホン基、イミノ基、アゾ基、ホスホン基などを挙げることができる。

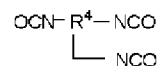
【0038】また、上記の架橋骨格に、C、N、O、P、Sのようなヘテロ原子を含む置換基を有してもかまわない。例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、アリール基、メトキシ基、エトキシ基、カルボキシル基、メトキシカルボニル基、ベンゾイルオキシ基、ホルミル基、アセチル基、メトキシメチル基、メトキシエトキシメチル基、メルカプト基、メチルチオ基、チオアセチル基、チオカルボキシル基、スルフィノ基、スルホン酸基、メシル基、アミノ基、メチルアミノ基、アニリノ基、シアノ基、ニトロ基、ヒドラジノ基、フェニルアゾ基、リン酸基などを挙げることができる。

【0039】また、一般式（II）及び（2）において、p及びqは上記したものと同一であるが、r（重合度）は3以上であるのが好ましい。

【0040】図3に示す化合物（フラーレンポリヒドロキシルアルキルスルホン酸のポリマー）の合成反応を例えば図4に示す。途中までの反応は図2のものと同様に行うが、得られたフラーレンポリヒドロキシルアルキルスルホン酸を下記構造のポリイソシアネートと反応させてウレタンポリマー化することができる。

【0041】

【化1】ポリイソシアネート：



【0042】上記した一般式（1）及び（II）の本発明の化合物はいずれも、プロトン伝導体として、常温を含む広い温度範囲（少なくとも0℃～130℃）で高いイオン伝導性を示し、また化学的にも安定なイオン伝導性化合物である。特に、一般式（II）の化合物は、フラー

レン分子が重合体中に結合されているので、その架橋構造によって耐水性が向上し、長時間安定して高いプロトン伝導性を示すものである。

【0043】図5(A)には、上記フラーレン誘導体(例えばフラーレンポリヒドロキシアルキルスルホン酸又はそのウレタンポリマー)をプロトン伝導体として用いた燃料電池の一具体例を示す。この燃料電池は、触媒2a及び3aをそれぞれ密着若しくは分散させた互いに向向した端子8及び9付きの負極(燃料極又は水素極)2及び正極(酸素極)3を有し、これらの両極間にプロトン伝導部1が挟着されている。

【0044】使用時には、負極2側では導入口12から水素が供給され、排出口13(これは設けなくてもある。)から排出される。燃料(H₂)14が流路15を通過する間にプロトンを発生し、図5(B)に示すように、このプロトンはプロトン伝導部1で発生したプロトンとともに正極3側へ移動し、そこで導入口16から流路17に供給されて排気口18へ向かう酸素(又は空気)19と反応し、これにより所望の起電力が取り出される。

【0045】

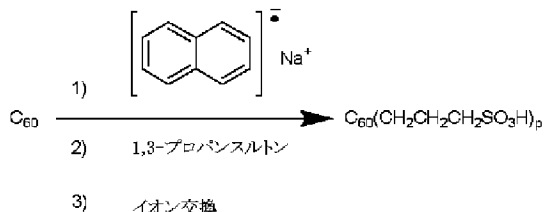
【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。

【0046】実施例1

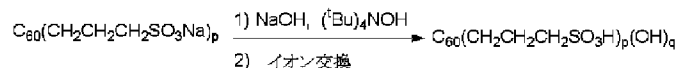
<フラーレンポリプロピルスルホン酸の合成>

【0047】

【化2】



【0048】この合成は、文献(Y. Chi, J. B. Bhonsle,



【0055】上記したイオン交換前の沈澱物(フラーレンポリプロピルスルホン酸ナトリウム)1gを水酸化ナトリウム水溶液(1g/1ml)20mlに加えて溶かし、ここにテトラターシャールブチルアンモニウムヒドロキシドを3滴加え、2時間攪拌し、さらに30mlの水を加え、12時間攪拌した。反応溶液をエバポレーターで濃縮し、メタノールを加えると、沈澱物が析出した。これをろ過し、固体成分をさらにメタノールで3回洗った後、カラムクロマトグラフィー(シリカゲル、展開溶媒は水)を用いて、水酸化ナトリウムを完全に除去した。

【0056】得られた粉末を純水に溶解し、イオン交換カラムに通し、エバポレーターで水を除去した後に、40℃で12時間乾燥した。このようにして得られた黒色

T. Canteenwala, J.-P. Hung, J. Shiea, B.-J. Chen and L. Y. Chiang, Chem. Lett., 1998, 465.)を参考にして行った。フラーレンの粉末2gのジメトキシエタン溶液に、予め調製しておいたナトリウムナフタレニドのジメトキシエタン溶液を30当量加え、室温にて窒素雰囲気下で2時間攪拌した。しかる後、反応溶媒を氷浴で冷やし、1, 3-プロパンスルホン30当量加えた後、50℃で4時間攪拌した。

【0049】メタノールを加えて反応を止め、濾過して沈澱物を集めた。得られた沈澱物をメタノールで充分洗浄した。

【0050】こうして得られた粉末を純水に溶かし、イオン交換カラムに通してスルホン酸化し、エバポレーターで水を除去した後に、真空乾燥した。

【0051】このようにして得られた黒色の粉末のFT-IR(図6)及びTOF-MS(図7)測定を行ったところ、フラーレンポリプロピルスルホン酸であることが確認された(図7中のpは、導入されたプロピルスルホン酸基の数を表している)。

【0052】次に、このフラーレンポリプロピルスルホン酸の粉末80mgを測りとり、直径15mmの円形ペレット状になるように一方向に、約5トン/cm²でプレスした。

【0053】こうして作成したペレットを用いて複素インピーダンスプロットを作成し、イオン伝導度を測定した。同試料を湿度60%の雰囲気にて測定すると、20℃にて $1 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 、50℃にて $7 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 、85℃にて $1 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ であった。同試料を湿度100%の雰囲気にて測定すると、85℃にて $1 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ であった。

【0054】<フラーレンポリヒドロキシプロピルスルホン酸の合成>

【化3】

の粉末のFT-IR(図8)測定を行ったところ、フラーレンポリヒドロキシプロピルスルホン酸であることが確認された。

【0057】次に、このフラーレンポリヒドロキシプロピルスルホン酸の粉末80mgを測りとり、直径15mmの円形ペレット状になるように一方向に、約5トン/cm²でプレスした。

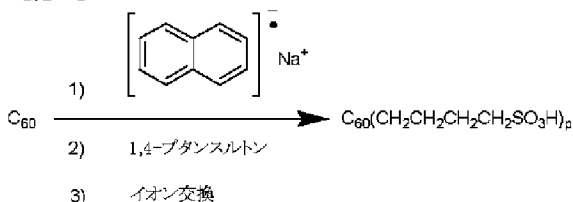
【0058】こうして作成したペレットを用いて複素インピーダンスプロットを作成し、イオン伝導度を測定した。同試料を湿度60%の雰囲気にて測定すると、20℃にて $7 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 、50℃にて $8 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 、85℃にて $9 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ であった。同試料を湿度100%の雰囲気にて測定すると、85℃にて $9 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ であった。

【0059】実施例2

<フラーレンポリブチルスルホン酸の合成>

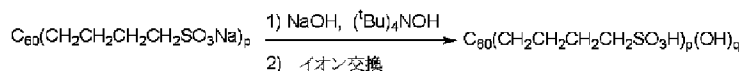
【0060】

【化4】



【0061】この合成も、文献（Y. Chi, J. B. Bhonsle, T. Canteenwala, J. -P. Hung, J. Shiea, B. -J. Chen and L. Y. Chiang, Chem. Lett., 1998, 465.）を参考にして行った。フラーレンの粉末2gのジメトキシエタン溶液に、予め調製しておいたナトリウムナフタレニドのジメトキシエタン溶液を20当量加え、室温にて窒素雰囲気下で2時間攪拌した。反応溶液を氷浴で冷やし、1, 4-ブタンスルトンを30当量加えた後、50℃で4時間攪拌した。

【0062】メタノールを加えて反応を止め、濾過して沈澱物を集めた。更に、濾液を濃縮してメタノールを加え、再沈澱させ、濾過して沈澱物を集めた。得られた沈澱物をメタノールで充分洗浄した。



【0069】上記したイオン交換前の沈澱物（フラーレンポリブチルスルホン酸ナトリウム）1gを水酸化ナトリウム水溶液（1g/1ml）20mlに加えて溶かし、ここにテトラターシャールブチルアンモニウムヒドロキシドを3滴加え、2時間攪拌し、さらに30mlの水を加え、12時間攪拌した。反応溶液をエバポレーターで濃縮し、メタノールを加えると、沈澱物が析出した。これをろ過し、固体成分をさらにメタノールで3回洗った後、カラムクロマトグラフィー（シリカゲル、展開溶媒は水）を用いて、水酸化ナトリウムを完全に除去した。

【0070】得られた粉末を純水に溶解し、イオン交換カラムに通し、エバポレーターで水を除去した後に、40℃で12時間乾燥した。このようにして得られた黒色の粉末のFT-IR（図11）測定を行ったところ、フラーレンポリヒドロキシブチルスルホン酸であることが確認された。

【0063】こうして得られた粉末を純水に溶かし、イオン交換カラムに通し、エバポレーターで水を除去した後に、真空乾燥した。

【0064】このようにして得られた黒色の粉末のFT-IR（図9）及びTOF-MS（図10）測定を行ったところ、フラーレンポリブチルスルホン酸であることが確認された（図10中のpは、導入されたブチルスルホン酸基の数を表している）。

【0065】次に、このフラーレンポリブチルスルホン酸の粉末80mgを測りとり、直径15mmの円形ペレット状になるように一方向に、約5トン/cm²でプレスした。

【0066】こうして作成したペレットを用いて複素インピーダンスプロットを作成し、イオン伝導度を測定した。同試料を湿度60%の雰囲気にて測定すると、20℃にて $1 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 、50℃にて $7 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 、85℃にて $1 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ であった。同試料を湿度100%の雰囲気にて測定すると、85℃にて $1 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ であった。

【0067】<フラーレンポリヒドロキシブチルスルホン酸の合成>

【0068】

【化5】

【0071】次に、このフラーレンポリヒドロキシブチルスルホン酸の粉末80mgを測りとり、直径15mmの円形ペレット状になるように一方向に、約5トン/cm²でプレスした。

【0072】こうして作成したペレットを用いて複素インピーダンスプロットを作成し、イオン伝導度を測定した。同試料を湿度60%の雰囲気にて測定すると、20℃にて $5 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 、50℃にて $7 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 、85℃にて $9 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ であった。同試料を湿度100%の雰囲気にて測定すると、85℃にて $8 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ であった。

【0073】なお、本実施例において、上記のフラーレンポリブチルスルホン酸の合成条件を下記の表1に示すように種々に変えた以外は上記と同様にして、目的物を得た。

【0074】

【表1】

表 1

試料No.	ナトリウムナフタレニド	1, 4-ブタンスルトン	温度	時間	溶媒
1	10当量	15当量	室温	3日間	ジメトキシエタン
2	10当量	15当量	50℃	4時間	ジメトキシエタン
3	10当量	15当量	60℃	4時間	ジメトキシエタン
4	20当量	30当量	80℃	4時間	ジメトキシエタン
5	20当量	30当量	50℃	4時間	テトラヒドロフラン

【0075】これらの結果から、合成条件で得られた目的物のTOF-MSスペクトルを図12～図16にそれぞれ示すが、これらの結果を図10の結果と併せて考察すると、加えるナトリウムナフタレニド及び1, 4-ブタンスルトンの当量を増やした方が置換基数は増えること、温度は室温より高いのがよいが、50℃が最も適していること、反応溶媒はジメトキシエタンより極性が高

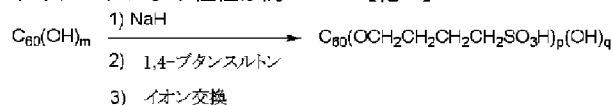
いテトラヒドロフランが適していることがそれぞれ分る。

【0076】実施例3

<フラーレンポリヒドロキシオキシシブチルスルホン酸の合成>

【0077】

【化6】



【0078】フラーノール2g（フラーノールの合成は、Long Y. Chiang, Lee-Yih Wang, John W. Swirczewski, Stuart Soled, and Steve Cameron, J. Org. Chem. 1994, 59, 3960のとおりに実施した。）と、水素化ナトリウム4.0gとに、脱水したテトラヒドロフランを溶媒として100ml加え、窒素下60℃で2時間攪拌した。その後、テトラヒドロフラン50mlに溶解した1, 4-ブタンスル톤を滴下し、更に窒素下、60℃で20時間反応させた。

【0079】メタノールを加えて反応を終了させ、濾過にて沈澱物を回収した。その沈澱物をメタノール、ヘキサンを用いて十分洗浄し、12時間真空乾燥した。

【0080】得られた粉末を純水に溶解し、イオン交換カラムに通し、エバポレーターで水を除去した後に、40℃で12時間、真空乾燥した。

【0081】このようにして得られた黒色の粉末のFT-IR（図17）測定を行ったところ、フラーレンポリヒドロキシオキシシブチルスルホン酸であることが確認された。元素分析により、オキシシブチルスルホン酸基の導

入量（p）はフラーレン1分子に対して平均4であった。

【0082】次に、このフラーレンポリヒドロキシオキシシブチルスルホン酸の粉末80mgを測りとり、直径15mmの円形ペレット状になるように一方向に、約5トン/cm²でプレスした。

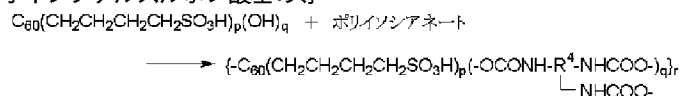
【0083】こうして作成したペレットを用いて複素インピーダンスプロットを作成し、イオン伝導度を測定した。同試料を湿度60%の雰囲気にて測定すると、20℃にて6×10⁻⁴S cm⁻¹、50℃にて4×10⁻³S cm⁻¹、85℃にて8×10⁻³S cm⁻¹であった。同試料を湿度100%の雰囲気にて測定すると、85℃にて8×10⁻³S cm⁻¹であった。

【0084】実施例4

<フラーレンポリヒドロキシシブチルスルホン酸のウレタンポリマー化>

【0085】

【化7】



【0086】フラーレンポリヒドロキシシブチルスルホン酸の粉末0.3gを秤量し、純水0.4gに十分に溶解させた後、ポリイソシアネート：アクアネート200（日本ポリウレタン（株）製）0.15gを添加し、遠心攪拌機で3分攪拌してペーストを作成した。

【0087】このペーストを20μm厚のポリテトラフルオロエチレン（デュポン社製商品名：テフロン：以下、同様）シート上で、150μmギャップのドクターブレードを用いて塗布し、塗布後のシートを80℃の環

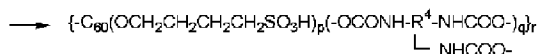
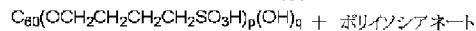
境下で48時間乾燥させた後、テフロンシートより塗膜を剥離して、フラーレンポリヒドロキシシブチルスルホン酸のウレタンポリマー化フィルムを得た。膜厚は26μmであった。

【0088】得られたフィルムを直径15mmに打ち抜き、複素インピーダンスプロットを作成し、イオン伝導度を測定した。同試料を湿度60%の雰囲気にて測定すると、20℃にて5×10⁻⁴S cm⁻¹、50℃にて2×10⁻³S cm⁻¹、85℃にて6×10⁻³S cm⁻¹であっ

た。同試料を湿度 100% の雰囲気にて測定すると、85℃にて $6 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ であった。

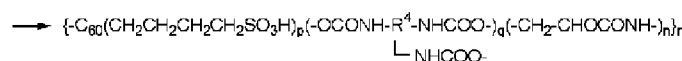
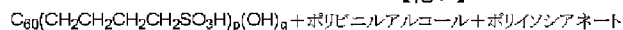
【0089】実施例 5

<フラーレンポリヒドロキシオキシブチルスルホン酸の



【0091】フラーレンポリヒドロキシオキシブチルスルホン酸の粉末 0.3 g を秤量し、純水 0.4 g に十分に溶解させた後、ポリイソシアネート：アクアネート 200（日本ポリウレタン（株）製）0.15 g を添加し、遠心攪拌機で 3 分攪拌してペーストを作成した。

【0092】このペーストを 20 μm 厚のテフロンシート上で、150 μm ギャップのドクターブレードを用いて塗布し、塗布後のシートを 80℃ の環境下で 48 時間乾燥させた後、テフロンシートより塗膜を剥離して、フラーレンポリヒドロキシオキシブチルスルホン酸のウレタンポリマー化フィルムを得た。膜厚は 26 μm であった。



【0096】フラーレンポリヒドロキシブチルスルホン酸の粉末 0.3 g を秤量し、純水 0.4 g に十分に溶解させた後、ポリビニルアルコール（PVA）0.05 g、ポリイソシアネート：アクアネート 200（日本ポリウレタン（株）製）0.10 g を添加し、遠心攪拌機で 3 分攪拌してペーストを作成した。

【0097】このペーストを 20 μm 厚のテフロンシート上に、150 μm ギャップのドクターブレードを用いて塗布し、塗布後のシートを 80℃ の環境下で 48 時間乾燥させた後、テフロンシートより塗膜を剥離して、フラーレンポリヒドロキシブチルスルホン酸の PVA ウレタン架橋フィルムを得た。膜厚は 28 μm であった。

【0098】得られたフィルムを直径 15 mm に打ち抜き、複素インピーダンスプロットを作成し、イオン伝導度を測定した。同試料を湿度 60% の雰囲気にて測定すると、20℃にて $4 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 、50℃にて $1 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 、85℃にて $5 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ であった。同試料を湿度 100% の雰囲気にて測定すると、85℃にて $5 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ であった。

【0099】実施例 7

<フラーレンポリブチルスルホン酸ポリアミンのウレア架橋ポリマー化>

【0100】

【化 10】

ウレタンポリマー化>

【0090】

【化 8】

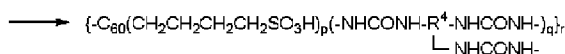
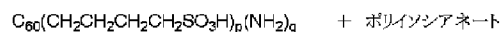
【0093】得られたフィルムを直径 15 mm に打ち抜き、複素インピーダンスプロットを作成し、イオン伝導度を測定した。同試料を湿度 60% の雰囲気にて測定すると、20℃にて $5 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 、50℃にて $3 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 、85℃にて $6 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ であった。同試料を湿度 100% の雰囲気にて測定すると、85℃にて $7 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ であった。

【0094】実施例 6

<フラーレンポリヒドロキシブチルスルホン酸のポリビニルアルコールのウレタン架橋ポリマー化>

【0095】

【化 9】



【0101】フラーレンポリブチルスルホン酸ポリアミンの粉末 0.3 g を秤量し、純水 0.4 g に十分に溶解させた後、ポリイソシアネート：アクアネート 200（日本ポリウレタン（株）製）0.15 g を添加し、遠心攪拌機で 3 分攪拌してペーストを作成した。

【0102】このペーストを 20 μm 厚のテフロンシート上で、150 μm ギャップのドクターブレードを用いて塗布し、塗布後のシートを 80℃ の環境下で 48 時間乾燥させた後、テフロンシートより塗膜を剥離して、フラーレンポリブチルスルホン酸ポリアミンのウレア架橋フィルムを得た。膜厚は 27 μm であった。

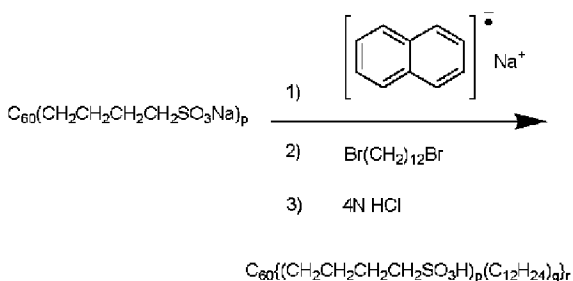
【0103】得られたフィルムを直径 15 mm に打ち抜き、複素インピーダンスプロットを作成し、イオン伝導度を測定した。同試料を湿度 60% の雰囲気にて測定すると、20℃にて $5 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 、50℃にて $1 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 、85℃にて $5 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ であった。同試料を湿度 100% の雰囲気にて測定すると、85℃にて $5 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ であった。

【0104】実施例 8

<フラーレンポリブチルスルホン酸のクロスカップリングポリマーの合成>

【0105】

【化 11】



【0106】 フラーレンポリブチルスルホン酸ナトリウムの粉末1gのジメトキシエタン溶液に、予め調製しておいたナトリウムナフタレニドのジメトキシエタン溶液を5当量加え、室温にて窒素雰囲気下で2時間攪拌した後、1, 12-ジブロモドデカンを4当量加え、さらに室温にて窒素雰囲気下で12時間攪拌した。

【0107】 メタノールを加えて反応を止め、濾過して沈澱物を集めた。これによって得られた沈澱物を塩酸処理して、目的の化合物を得た。得られた化合物は水に対して不溶性であった。

【0108】 次に、このフラーレンポリブチルスルホン酸のクロスカップリングポリマーの粉末80mgを測りとり、直径15mmの円形ペレット状になるように一方向に、約5トン/cm²でプレスした。

【0109】 こうして作成したペレットを用いて複素インピーダンスプロットを作成し、イオン伝導度を測定した。同試料を湿度90%の雰囲気にて測定すると、20℃にて1.6×10⁻⁴S cm⁻¹、50℃にて7×10⁻³S cm⁻¹、85℃にて7×10⁻³S cm⁻¹、95℃にて1×10⁻²S cm⁻¹であった。

【0110】

【発明の効果】 本発明は、上述したように、カチオン伝導体において、スルホン酸基等のプロトン解離性の酸性基を有する2価の有機残基がフラーレン分子に結合しているため、常温常湿（又は無加湿）の条件下でも、前記酸性基によって移送サイトが多くて高いプロトン伝導性を示すと共に、この酸性基をフラーレン分子に結合する有機残基は加水分解等の分解を受け難いために、水が存在していても酸性基が分解を生じることなしにフラーレン分子に保持され、高いプロトン伝導性を長時間保持することができる。

【0111】 しかも、フラーレン分子に結合した前記置換基の存在によって、この置換基（又は有機残基）を介してフラーレン分子を重合体中に結合させる（特に三次元架橋構造を形成する）ことが可能となるか、或いは結合させているので、こうした重合体化によって、常温を含む広い温度範囲（少なくとも0℃～130℃）で分解が生起せず、高温における流動性が抑制され、化学的にも安定であり、また、前記酸性基の導入量を増加させても水に対して不溶な三次元架橋構造をとることが可能となり、燃料電池等の電気化学デバイスの稼動時に存在若しくは生成する水に対して溶け出すことがなく、従っ

て、長時間安定して高いプロトン伝導性を示すことになる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明に基づくフラーレン誘導体、例えばフラーレンポリヒドロキシアルキルスルホン酸の化学構造を示す概略図である。

【図2】 同、フラーレンポリヒドロキシアルキルスルホン酸の合成スキームを示す概略図である。

【図3】 本発明に基づく他のフラーレン誘導体のポリマー、例えばフラーレンポリヒドロキシアルキルスルホン酸のウレタンポリマーの化学構造を示す概略図である。

【図4】 同、フラーレンポリヒドロキシアルキルスルホン酸のウレタンポリマーの合成スキームを示す概略図である。

【図5】 本発明に基づく例えばフラーレンポリヒドロキシアルキルスルホン酸又はそのポリマーをプロトン伝導体として用いた一実施の形態による燃料電池の概略断面図（A）と動作原理図（B）である。

【図6】 本発明の実施例で得られたフラーレンポリプロピルスルホン酸のFT-IRの測定結果を示すスペクトル図である。

【図7】 同、フラーレンポリプロピルスルホン酸のTOF-MSの測定結果を示すスペクトル図である。

【図8】 同、フラーレンポリヒドロキシプロピルスルホン酸のFT-IRの測定結果を示すスペクトル図である。

【図9】 本発明の他の実施例で得られたフラーレンポリブチルスルホン酸のFT-IRの測定結果を示すスペクトル図である。

【図10】 同、フラーレンポリブチルスルホン酸のTOF-MSの測定結果を示すスペクトル図である。

【図11】 同、フラーレンポリヒドロキシブチルスルホン酸のFT-IRの測定結果を示すスペクトル図である。

【図12】 同、他のフラーレンポリブチルスルホン酸のTOF-MSの測定結果を示すスペクトル図である。

【図13】 同、他のフラーレンポリブチルスルホン酸のTOF-MSの測定結果を示すスペクトル図である。

【図14】 同、他のフラーレンポリブチルスルホン酸のTOF-MSの測定結果を示すスペクトル図である。

【図15】 同、他のフラーレンポリブチルスルホン酸のTOF-MSの測定結果を示すスペクトル図である。

【図16】 同、更に他のフラーレンポリブチルスルホン酸のTOF-MSの測定結果を示すスペクトル図である。

【図17】 本発明の更に他の実施例で得られたフラーレンポリヒドロキシオキシブチルスルホン酸のFT-IRの測定結果を示すスペクトル図である。

【図18】 フラーレン分子の構造図である。

【図19】 フラーレン誘導体の一例であるポリ水酸化フ

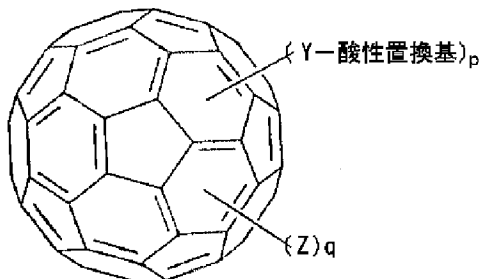
ラーレン (A) とその硫酸水素エステル (B) をプロトン伝導体に用いる例の概略図である。

【符号の説明】

【図1】

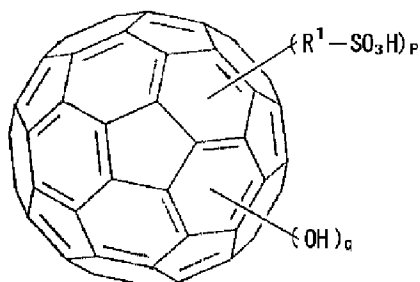
フラーレン誘導体：

一般式 (1)：

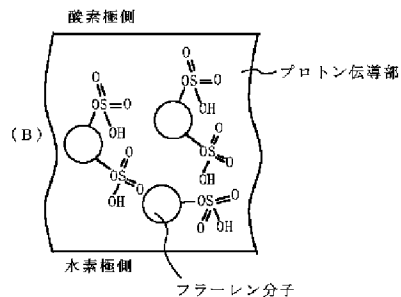
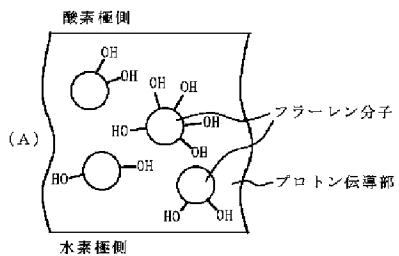


例えば、フラーレンポリヒドロキシルスルホン酸：

一般式 (1)：

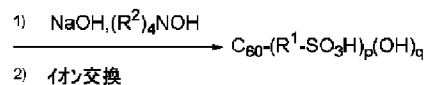
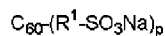
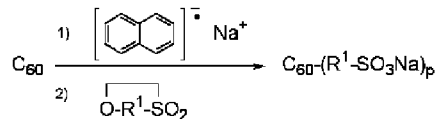


【図19】

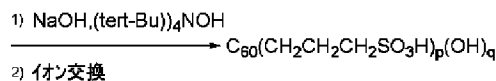
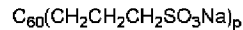
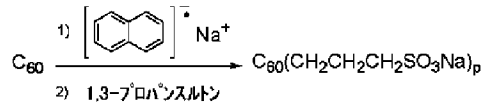


【図2】

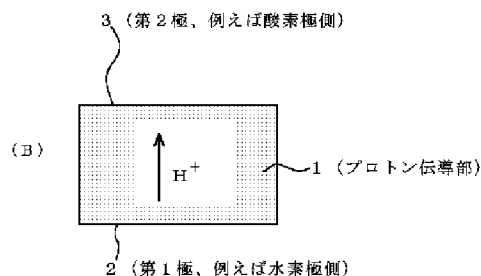
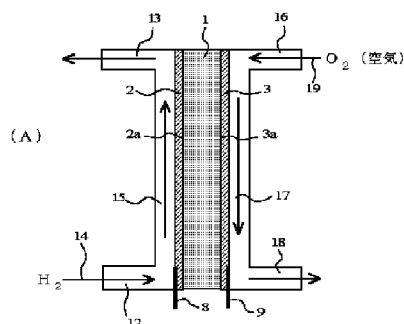
フラーレンポリヒドロキシルスルホン酸の合成：



例えば、



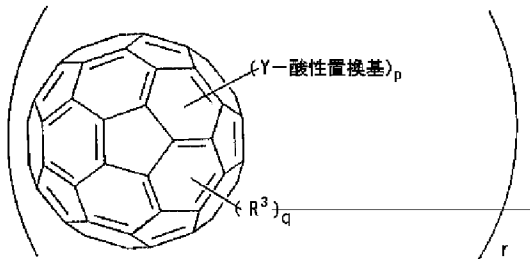
【図5】



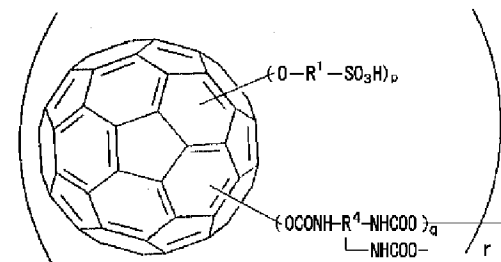
【図3】

フラーレン誘導体のポリマー化：

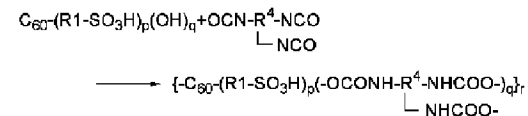
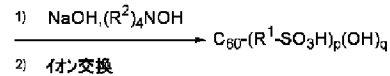
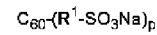
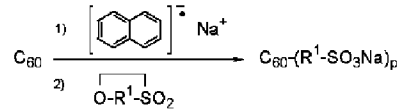
一般式（Ⅱ）：

例えば、フラーレン[®]リビトロキシアリルスルホン酸のウレタン[®]ポリマー化：

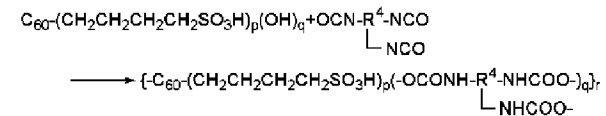
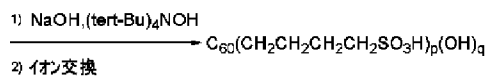
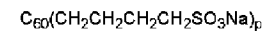
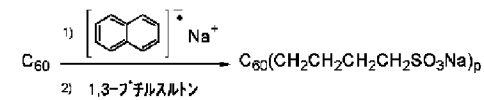
一般式（2）：



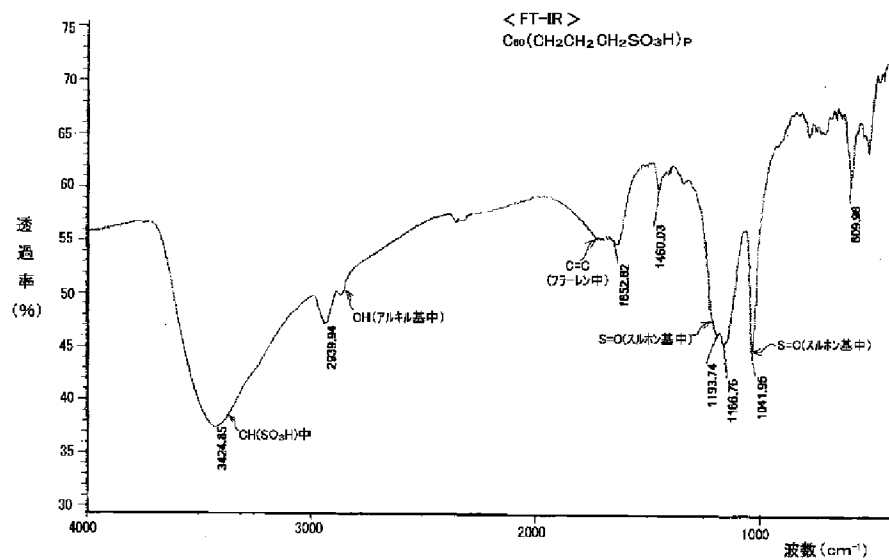
【図4】

フラーレン[®]リビトロキシアリルスルホン酸のポリマーの合成：

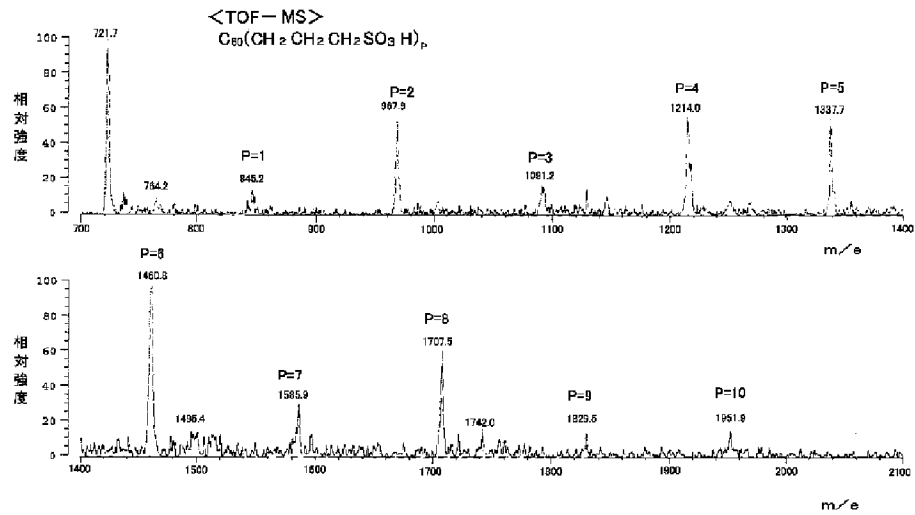
例えば、



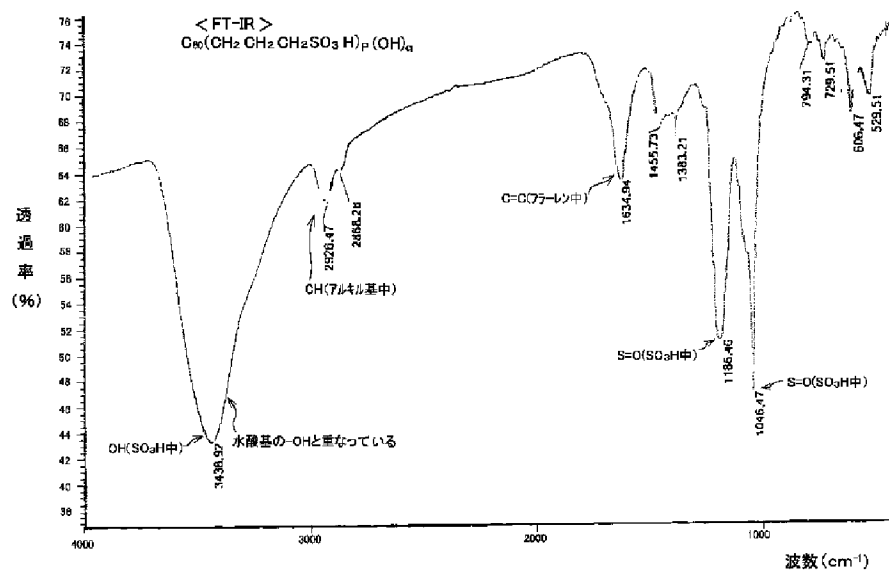
【図6】



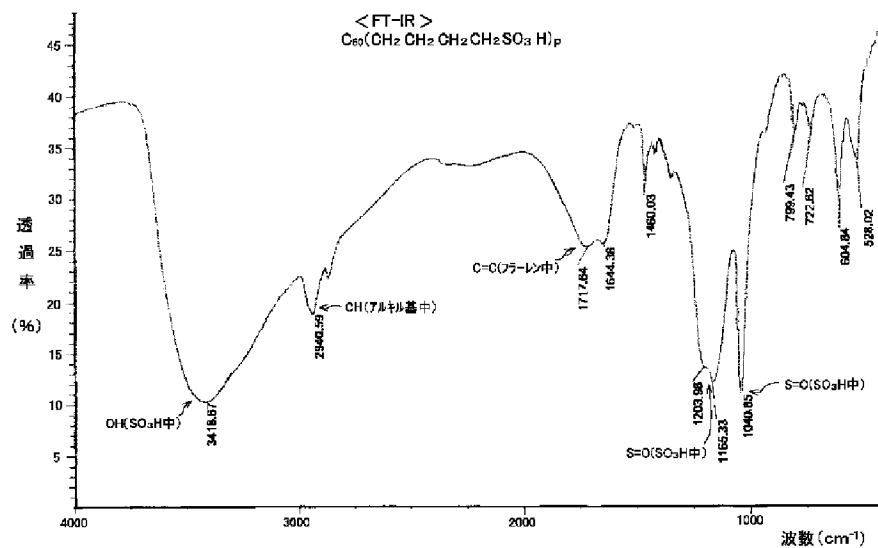
【図7】



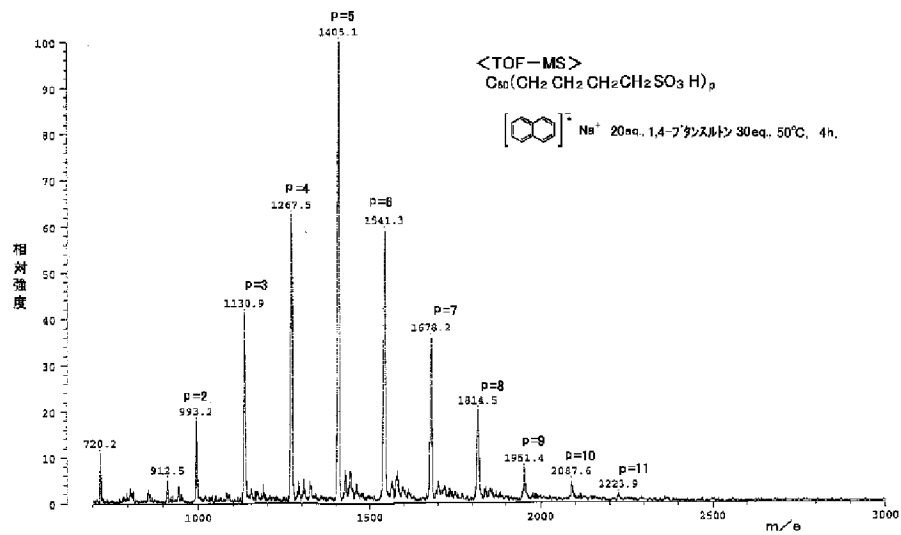
【図8】



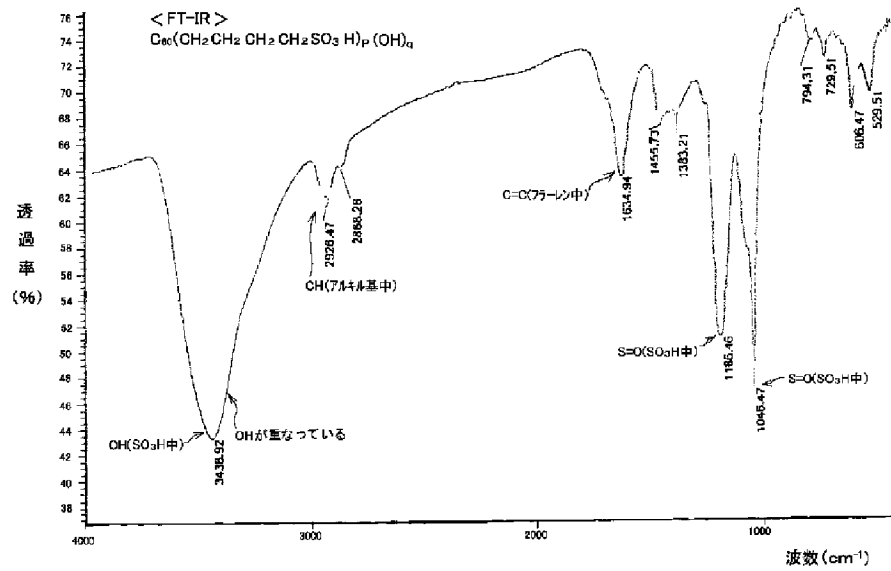
【図9】



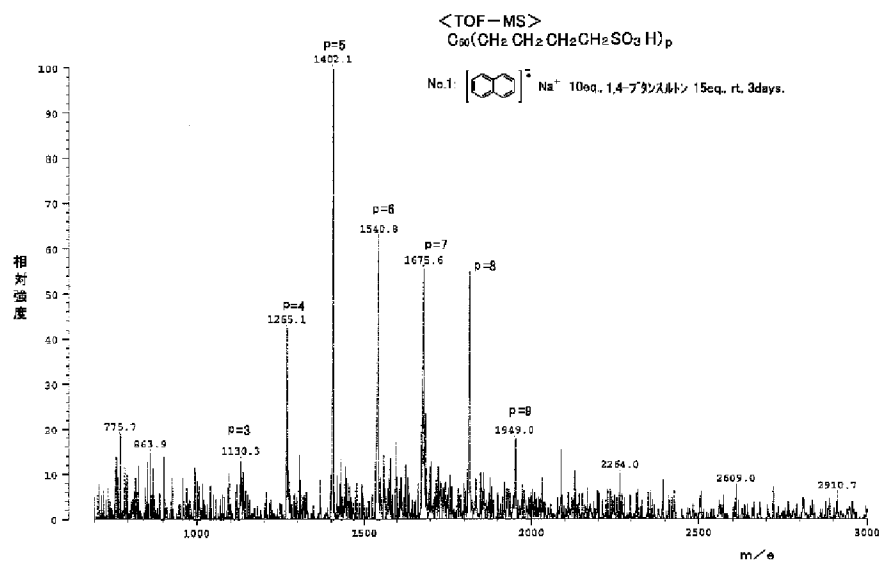
【図10】



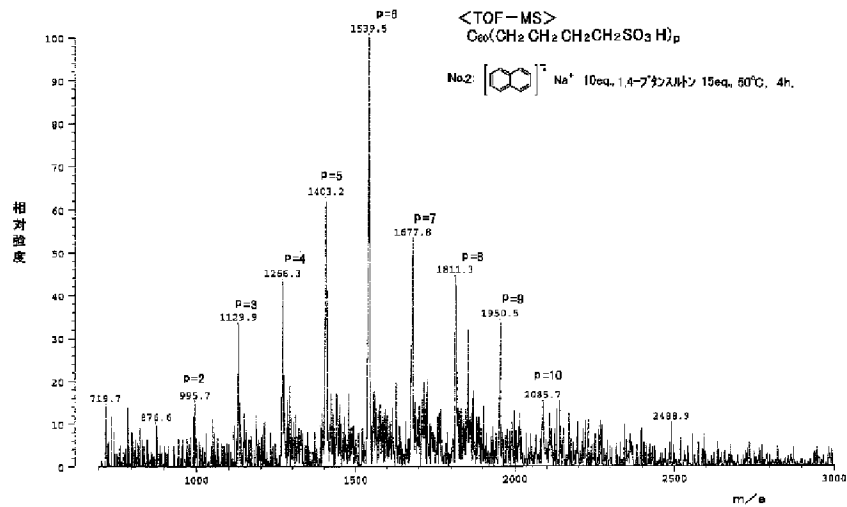
【図11】



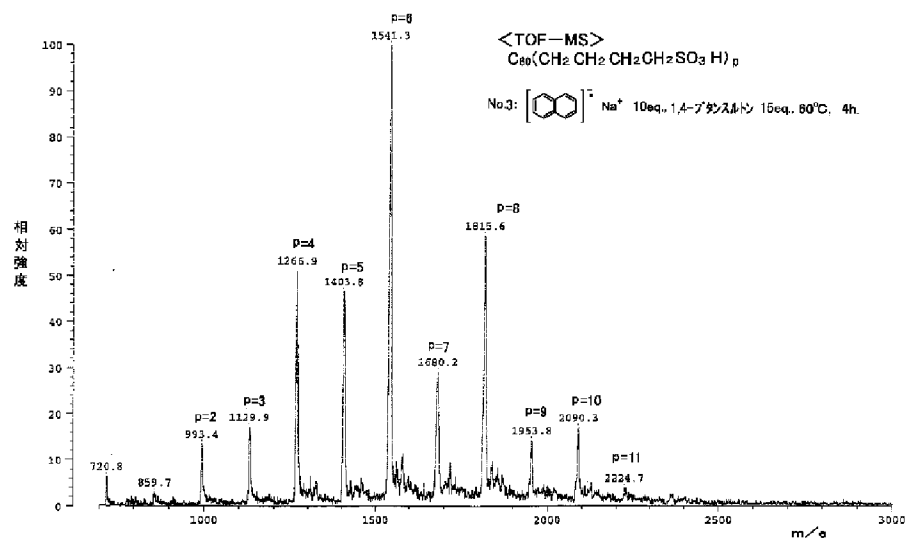
【図12】



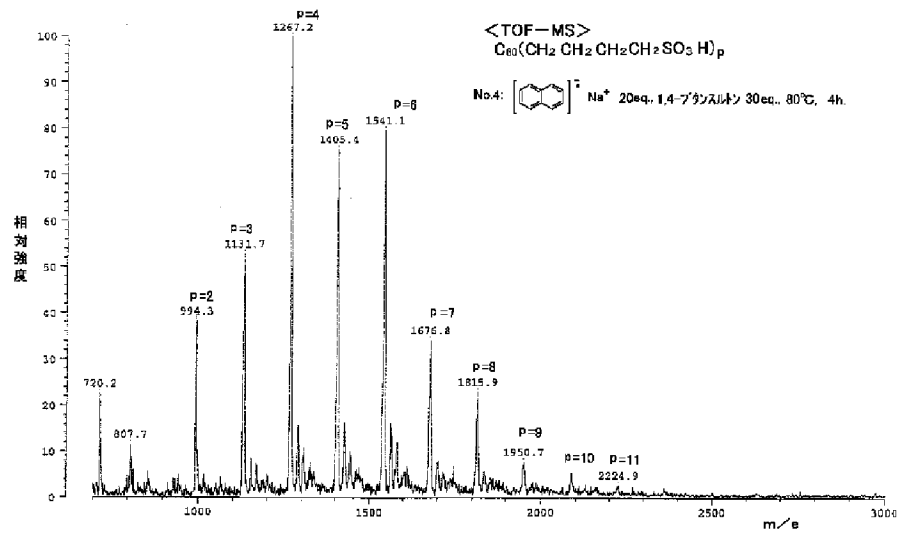
【図13】



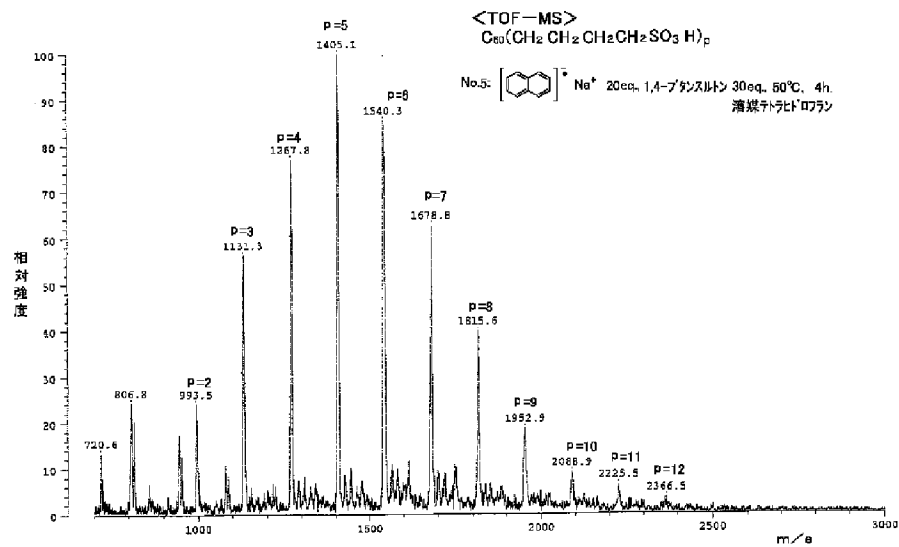
【図14】



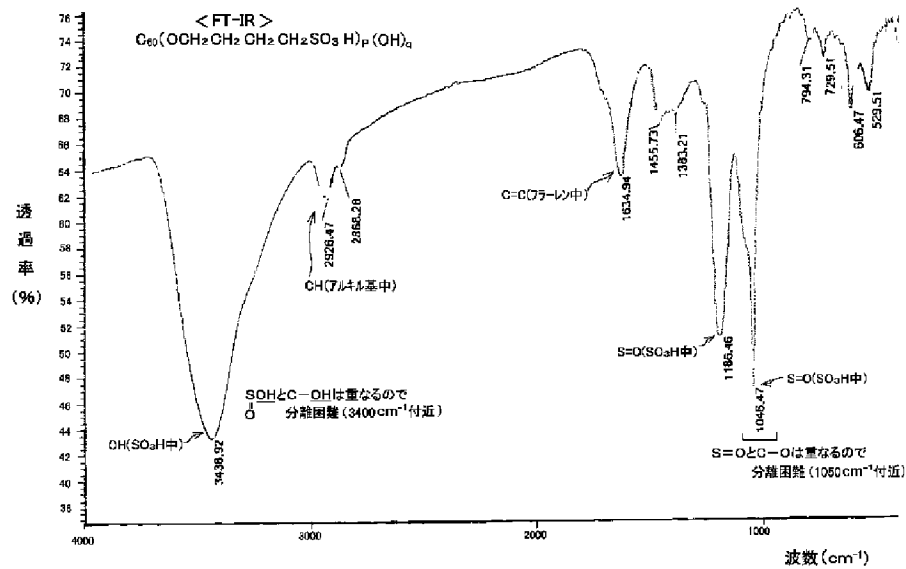
【図15】



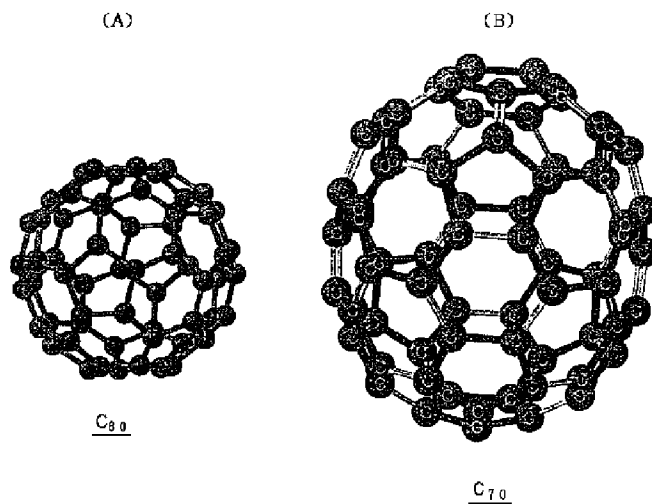
【図16】



【図17】



【図18】



フロントページの続き

(72)発明者 猪俣 浩二
 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ
 ー株式会社内

Fターム(参考) 4H006 AA01 AB46 AB84
 5G301 CD01
 5H026 AA02 AA06 CX05 EE17